

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Optimización del proceso Molex de obtención
de parafinas lineales por adsorción**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Daniel Aranda López

Directores

**José Antonio Delgado Dobladez
Vicente Ismael Águeda Maté**

Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química y de Materiales



TESIS DOCTORAL
**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO MOLEX DE OBTENCIÓN
DE PARAFINAS LINEALES POR ADSORCIÓN**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

DANIEL ARANDA LÓPEZ

Directores

José Antonio Delgado Dobladez

Vicente Ismael Águeda Maté

Madrid, 2019



U N I V E R S I D A D
COMPLUTENSE
M A D R I D

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS
PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

D./Dña. _____,
estudiante en el Programa de Doctorado _____,
de la Facultad de _____ de la Universidad Complutense de
Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y
titulada:

y dirigida por: _____

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a ____ de _____ de 20____

Fdo.: _____

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en
la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.

D. JOSÉ ANTONIO DELGADO DOBLADEZ, CATEDRÁTICO DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y DE MATERIALES, Y D. VICENTE ISMAEL ÁGUEDA MATÉ, PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y DE MATERIALES

CERTIFICAN: Que el presente trabajo de investigación titulado “Optimización del proceso Molex de obtención de parafinas líneas por adsorción” constituye la Tesis Doctoral que presenta el ingeniero químico D. Daniel Aranda López para aspirar al Grado de Doctor por la Universidad Complutense de Madrid (programa de Doctorado de Ingeniería Química), y que ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid a 3 de septiembre de 2019

D. José Antonio Delgado Dobladez

D. Vicente Ismael Águeda Maté

“Nadie es alguien, un solo hombre inmortal es todos los hombres. Como Cornelio Agrippa, soy dios, soy héroe, soy filósofo, soy demonio y soy mundo, lo cual es una fatigosa manera de decir que no soy.”

Jorge Luis Borges

Agradecimientos

En primer lugar, no puedo sino expresar mi más profundo agradecimiento a mis Directores José Antonio Delgado y Vicente Ismael Águeda, por confiar en mí desde el primer momento y regalarme su paciencia infinita y su inestimable apoyo. A lo largo de estos años han compartido conmigo sus conocimientos y su experiencia en la materia de esta tesis, pero también su tiempo personal, manteniendo siempre el mejor de los tratos. Debo incluir en estas líneas a M^a Ángeles Uguina, que ha sido una más en este proyecto y siempre ha estado disponible para ayudarme.

Muchas gracias a los compañeros CEPESA Química, sin su aportación este proyecto no habría sido posible. Muchas gracias, en especial a Jesús J. Lázaro, Ignacio D. López, Juan Carlos Perdomo, Izaskun Barrio, Javier Peláez y al resto de compañeros que nos han acompañado estos años y han encontrado siempre un hueco en el ajetreo de una gran compañía para compartir con nosotros su experiencia profesional.

Una mención también a Thijs J.H. Vlugt y a José Paulo Barbosa Mota, por darme de forma desinteresada la oportunidad de realizar estancias en sus universidades y complementar mi formación de doctor. Incluir también aquí a todos los compañeros de las universidades TU Delft y Universidade Nova de Lisboa, por acogerme y hacerme sentir uno más desde el primer día.

Cómo no, gracias al maravilloso grupo de CyPS, en el que se reúne un sinfín de grandes profesionales y mejores personas. Aquel pasillo que visitaba como estudiante con un poco de miedo para preguntar dudas o asistir a las prácticas de laboratorio se convirtió rápidamente en algo mucho más parecido a un hogar que a un lugar de trabajo. Muchas gracias a todos por tantos buenos momentos y por un ambiente de trabajo envidiable.

A lo largo del camino los amigos vienen y van, pero algunos de ellos dejan una marca que durará para siempre. Cuando conocí a Patri, Nacho, Diego y Carlos no alcanzaba a imaginar que se convertirían en los grandísimos amigos que ya son. Muchas gracias por estar en los buenos y en los malos momentos. No puedo dejar fuera a las nuevas incorporaciones, a los estudiantes de TFM y a otros buenos amigos que nos han acompañado a lo largo de estos años: Joaquín, Cañas, Ysabel, Ana Belén, Estrella, Pablo, Coral, Almudena, Cristina, Miguel, Noelia, Anna, Gonzalo, Angie, Juanito, Agustín. Ha sido una suerte coincidir con todos vosotros y espero seguir compartiendo buenos momentos.

A mis amigos del colegio mayor, en el que viví una de las mejores etapas de mi vida, muchas gracias por estar ahí siempre y hacer de Madrid mi segundo hogar. En especial a Mario y a Héctor, con quienes tantas cosas he pasado, gracias por aquellos años inolvidables en Conde de la Cimera y por convertirlos en mi segunda familia.

A mis amigos de Cartagena: Alfonso, Jorge, Nacho, Víctor, Capitán, Tomás, Miguel, Jaime, Mar, Fernando, Miriam, Sandra, y tantos otros... por vuestro apoyo en la distancia y por recibirme siempre como si nos hubiéramos visto ayer, muchas gracias.

A Viki, por acompañarme en los momentos más difíciles y hacerme sentir que juntos podemos con todo, muchas gracias.

A mis padres, que lo han apostado todo por mí, confiando desde el primer día hasta el último. Gracias por vuestro apoyo y vuestro cariño incondicional. Nada de esto habría sido posible sin vosotros.

A Carlos, allá donde estés, siempre te llevaré en el corazón.

ÍNDICE

1.	RESUMEN	21
2.	INTRODUCCIÓN	31
2.1.	Las zeolitas como materiales adsorbentes	36
2.1.1.	Antecedentes	36
2.1.2.	Generalidades de los materiales zeolíticos	36
2.1.3.	Estructura LTA	37
2.1.4.	Aplicaciones de los materiales zeolíticos	38
2.2.	Termodinámica de los procesos de adsorción.....	40
2.2.1.	Clasificación general de las isothermas de adsorción	40
2.2.2.	Modelos de isothermas de adsorción de componentes puros	43
2.2.3.	Modelos de isothermas de adsorción de mezclas	46
2.2.4.	Particularidades de la adsorción en fase líquida	48
2.3.	Cinética de los procesos de adsorción	50
2.4.	Fundamentos de la adsorción el lecho fijo.....	53
2.5.	Procesos industriales de adsorción	55
2.5.1.	Sistemas continuos en contracorriente: Fundamentos de las operaciones de lecho móvil simulado	57
2.5.2.	El proceso Molex de separación de parafinas lineales	59
2.5.3.	Aprovechamiento del efecto de tamiz molecular en la separación de parafinas lineales	60
2.6.	Objeto y alcance de la presente investigación	62
3.	INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	65
3.1.	Sistema de alimentación de mezclas líquidas y gas de purga	68
3.2.	Lecho fijo de adsorción/desorción y sistema de calefacción	70
3.3.	Sistema de análisis.....	73
4.	MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS	77
4.1.	Materiales	79
4.1.1.	Mezclas líquidas	79
4.1.2.	Adsorbentes	83
4.1.3.	Gases	83
4.2.	Técnicas de caracterización.....	84

4.2.1.	Difracción de rayos X (DRX).....	84
4.2.2.	Fluorescencia de rayos X (FRX).....	84
4.2.3.	Porosimetría de mercurio.....	85
4.2.4.	Adsorción de N ₂ a -196 °C (isoterma BET).....	85
4.2.5.	Análisis termogravimétrico (TG)	85
4.3.	Procedimiento experimental.....	86
4.3.1.	Etapas de un experimento completo	86
4.3.2.	Tipos de experimentos realizados.....	88
5.	TÉCNICAS DE SIMULACIÓN.....	95
5.1.	Modelo dinámico de adsorción.....	98
5.2.	Simulación de experimentos de adsorción/desorción.....	101
5.3.	Simulación de procesos de Lecho Móvil Simulado	102
5.4.	Simulación molecular	103
5.4.1.	Introducción a la simulación molecular	103
5.4.2.	Modelo del adsorbente	104
5.4.3.	Potenciales interatómicos	104
5.4.4.	Técnica de simulación.....	106
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	111
6.1.	Caracterización de tamices moleculares	114
6.1.1.	Difracción de rayos X (DRX).....	114
6.1.2.	Fluorescencia de rayos X (FRX).....	117
6.1.3.	Porosimetría de mercurio.....	119
6.1.4.	Adsorción de N ₂ a -196 °C (BET).....	122
6.1.5.	Análisis termogravimétrico (TG)	126
6.2.	Estudio comparativo de tamices moleculares	128
6.2.1.	Procedimiento de cálculo de los parámetros característicos	128
6.2.2.	Experimentos de adsorción a saturación con la Mezcla A (C1).....	131
6.2.3.	Experimentos de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A (C2)	139
6.2.4.	Experimentos de estabilidad (C3)	147
6.2.5.	Experimentos de adsorción a saturación con extracto de planta (C4)....	155
6.2.6.	Experimentos cíclicos con extracto de planta (C5)	157
6.2.7.	Experimentos cíclicos con queroseno de planta (C6).....	161

6.3.	Estudios de desactivación de tamices moleculares	165
6.3.1.	Experimentos cíclicos de adsorción-desorción con queroseno de planta (D1).....	165
6.3.2.	Experimentos de optimización de la mezcla de desactivación (D2)	167
6.3.3.	Experimentos cíclicos de adsorción desorción con la mezcla de desactivación (D3)	170
6.3.4.	Experimentos cíclicos de desactivación por olefinas (D4).....	173
6.3.5.	Experimentos cíclicos de desactivación por compuestos de azufre (D5).....	176
6.3.6.	Experimentos cíclicos de desactivación por carbonilos (D6)	180
6.3.7.	Experimentos cíclicos de desactivación por mercaptanos (D7).....	182
6.4.	Modelado del proceso <i>Molex</i>	185
6.4.1.	Cálculos empleados en la obtención de parámetros cinéticos y de equilibrio.....	186
6.4.2.	Estudio de las parafinas lineales puras (M1, M2, M3, M4, M5 y M6).....	188
6.4.3.	Estudio de mezclas ternarias de n-C ₁₀ , n-C ₁₂ y n-C ₁₄ (M7 y M8).....	199
6.4.4.	Estudio del efecto del desorbente (n-C ₅) (M9).....	206
6.4.5.	Comparación de resultados de las distintas series de experimentos de modelado.....	210
6.5.	Simulaciones de un proceso SMB comercial para la separación de parafinas lineales.....	213
6.6.	Simulación molecular	221
6.6.1.	Disoluciones de una única parafina lineal (n-C ₁₀ , n-C ₁₂ y n-C ₁₄).....	221
6.6.2.	Disoluciones de mezclas de parafinas lineales.....	225
7.	CONCLUSIONS	233
8.	TRABAJO FUTURO	243
9.	BIBLIOGRAFÍA	249
10.	NOMENCLATURA	267

1. RESUMEN

Resumen

Este trabajo se ha realizado en el grupo de investigación de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS) del departamento de Ingeniería Química y de Materiales en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, en colaboración con CEPISA Química S.A.. La investigación presentada en esta tesis doctoral se enmarca en los procesos de separación de hidrocarburos por adsorción en fase líquida utilizando tamices moleculares de zeolita 5A.

Los tamices moleculares LTA (zeolita 5A) se pueden emplear en la separación selectiva de parafinas lineales de fracciones petrolíferas (*Proceso Molex*). Estas parafinas lineales se emplean para obtener sustituyentes lineales destinados a la fabricación de surfactantes. La ventaja que presentan las parafinas lineales frente a los hidrocarburos ramificados es que confieren al producto final (sulfonatos de alquilbenceno lineales, LAS) velocidades de biodegradación superiores.

El proceso de separación de las parafinas lineales se realiza mediante adsorción en fase líquida a elevada presión y temperatura utilizando la tecnología de Lecho Móvil Simulado (SMB), un tipo de proceso cíclico de adsorción patentado por UOP en los años 60 (Broughton, 1968). En una unidad SMB, se simula la circulación en contracorriente de la fase líquida y el adsorbente sólido mediante cambios periódicos en los puntos de entrada y salida de las corrientes líquidas para maximizar la separación del componente de interés. Para modelar y optimizar este tipo de procesos, se requiere la obtención previa de parámetros termodinámicos y cinéticos mediante experimentación, lo que ha motivado la realización de este trabajo.

En el apartado experimental, se han empleado una serie de técnicas de caracterización físico-químicas, una instalación experimental de lecho fijo y dos técnicas de simulación computacional. Como material adsorbente, se han utilizado seis tamices moleculares comerciales (ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c, ADS-2, ADS-3 y ADS-4).

El trabajo se ha estructurado en las siguientes secciones:

- Caracterización físico-química: Se han estudiado las propiedades físicas y la composición química de los seis adsorbentes mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), porosimetría de mercurio, adsorción de N₂ a -196 °C (BET) y análisis termogravimétrico (TGA). Todos los adsorbentes presentan estructura LTA y son estables en el intervalo de temperatura empleado en la experimentación y los procesos comerciales de separación. Se han detectado pequeñas diferencias en la composición de cationes entre los materiales estudiados, que pueden ser responsables de distintos diámetros efectivos de poro.
- Estudio comparativo de los adsorbente ADS-1a, ADS-2, ADS-3 y ADS-4: Se ha realizado una serie de experimentos de adsorción y desorción con mezclas sintéticas y mezclas reales, empleando dos temperaturas de activación distintas. Los adsorbentes con mejores propiedades de capacidad y velocidad de

adsorción/desorción son ADS-1a y ADS-2. ADS-2 presenta capacidades de adsorción mayores, mientras ADS-1a presenta velocidades de adsorción y desorción superiores. El incremento en la temperatura de activación provoca la desorción de un mayor contenido en agua, liberando sitios de adsorción muy activos, lo que aumenta la capacidad de adsorción, pero favorece la formación de coque.

- Estudio de desactivación de los adsorbentes ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c y ADS-2: Se ha realizado una serie de experimentos de desactivación para determinar el adsorbente más resistente a la desactivación y estudiar los tipos de moléculas responsables de los procesos de desactivación. El adsorbente ADS-1c es el material más resistente a la desactivación. Por otra parte, se ha observado que la desactivación está ocasionada principalmente por olefinas y cicloolefinas, ya que promueven las reacciones de polimerización responsables de la formación de coque.
- Modelado del proceso *Molex*: Se ha llevado a cabo una serie de experimentos de curvas de rotura con mezclas sintéticas de parafinas lineales para obtener los parámetros necesarios para el modelado del proceso.
 - En primer lugar, se estudiaron las parafinas puras n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂, n-C₁₄, n-C₁₆ y n-C₁₈. La mayor capacidad de adsorción la presenta el n-C₁₂ ($q_{max,i} = 0.146 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$) y la mayor afinidad del adsorbente hacia las parafinas se maximiza para una longitud de cadena de 14 carbonos. Estas tendencias irregulares se deben a las diferentes conformaciones que adoptan las parafinas en las celdas unitarias de la zeolita. Los coeficientes de transferencia de materia en microporos aumentan con la concentración de parafina y disminuyen con la longitud de cadena.
 - A continuación, se han estudiado mezclas de n-C₁₀/n-C₁₂/n-C₁₄, puesto que los parámetros obtenidos con parafinas puras no reproducen el comportamiento de las mezclas. En contraste con los resultados de parafinas puras, los valores de b_i son muy similares entre las distintas parafinas de las mezclas.
 - Se ha llevado a cabo una serie adicional de experimentos con mezclas de n-C₅/n-C₁₀/n-C₁₂/n-C₁₄, ya que en las simulaciones de una unidad SMB comercial se observó que hay concentraciones significativas de n-C₅ en la zona de adsorción de parafinas del proceso. Los valores de b_i son mayores para n-C₁₄ que para las parafinas de cadena más corta, coincidiendo con la tendencia observada en parafinas puras. Los coeficientes de transferencia de materia en microporos son significativamente mayores en mezclas con n-C₅ que sin n-C₅.
- Simulaciones de un proceso SMB comercial para la separación de parafinas lineales: Se ha empleado un simulador SMB en el que se ha implementado el modelo dinámico de adsorción para simular una unidad SMB comercial, con el objetivo de validar el modelo desarrollado mediante la predicción de las variables de salida del proceso. Se ha obtenido una buena predicción de las variables relacionadas con las corrientes de extracto y refinado de la unidad.

-
- Simulación molecular: Con el objetivo de estudiar la fenomenología del proceso, se han realizado simulaciones CBMC (Configurational-bias Monte Carlo).
 - Simulaciones CBMC de parafinas puras: Las simulaciones reproducen con buena precisión las isothermas experimentales. La mayor capacidad de adsorción del n-C₁₂ se debe al hecho de que es la parafina lineal más larga capaz de adsorber dos moléculas en el interior de una única celda unitaria de zeolita 5A, por lo que alcanza el mayor número de monómeros CH_x por masa de adsorbente.
 - Simulaciones CBMC de mezclas de parafinas: Se han simulado los dos tipos de mezclas estudiados experimentalmente (n-C₁₀/n-C₁₂/n-C₁₄ y n-C₅/n-C₁₀/n-C₁₂/n-C₁₄). Se ha comprobado que la inversión de la selectividad debida a la presencia de n-C₅ (observada experimentalmente) se debe a las distintas conformaciones que adoptan las parafinas lineales en las celdas unitarias del adsorbente.

Summary

The present work was performed in the Catalysis and Separation Processes research group (CyPS), in the department of Chemical and Materials Engineering at the Chemical Sciences Faculty of the Complutense University of Madrid, in collaboration with CEPISA Química S.A.. The research presented in this PhD thesis is framed within the liquid phase separation processes of hydrocarbons by means of liquid phase adsorption using 5A zeolite molecular sieves.

LTA molecular sieves (5A zeolite) can be used in the selective separation of linear paraffins from petroleum feedstocks (*Molex Process*). These linear paraffins are employed afterwards in the manufacture of linear substituents for the production of surfactants. The alkyl benzene sulfonates are known to have higher biodegradation rates when the alkyl chain used as a substituent is linear, obtaining the so-called linear alkyl benzene sulfonates (LAS).

The separation of the linear paraffins is carried out by means of liquid phase adsorption at high pressure and temperature using the technology of Simulated Moving Bed (SMB), a sort of cyclic adsorption process. In this type of process, the counter current flow of the liquid phase and the solid adsorbent is simulated by means of the periodic switch of the inlet and outlet points of the liquid streams to maximize the separation of the desired component. In order to model and optimize an SMB unit, thermodynamic and kinetic parameters of the system are required, which motivated the realisation of this work.

The experimental section makes use of several physical-chemical characterization techniques, an experimental fixed bed setup and two types of computational simulation techniques. Six commercial molecular sieves were used as adsorbent materials (ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c, ADS-2, ADS-3 y ADS-4).

This work is structured in the following sections:

- Physical-chemical characterization: X ray diffraction (XRD), X ray fluorescence (XRF), mercury porosimetry, adsorption isotherm of N₂ at -196 °C and thermogravimetric analysis (TGA) were employed to determine the physical properties and chemical composition of the six studied adsorbents. All the adsorbents exhibit LTA structure and are stable in the range of temperature used in the experimentation and the commercial separation processes. Slight differences in the cation composition were found among the studied materials, which may be responsible for differences in the effective pore size.
- Comparative study of adsorbents ADS-1a, ADS-2, ADS-3 and ADS-4: A series of fixed bed adsorption and desorption experiments were carried out using synthetic and real mixtures using two different activation temperatures. Adsorbents ADS-1a and ADS-2 exhibit the highest adsorption capacities and adsorption/desorption rates. ADS-2 has superior adsorption capacities, while ADS-1a exhibits higher rates of adsorption and desorption. A higher activation temperature desorbs a

higher content of adsorbed water, freeing very active adsorption sites (increasing adsorption capacity and promoting the formation of coke).

- Deactivation study of adsorbents ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c and ADS-2: A series of deactivation experiments were carried out to determine the adsorbent with highest resistance to deactivation and learn the type of molecules responsible for deactivation processes. Adsorbent ADS-1c stands as the material the most resistant to deactivation. Besides, it was checked that deactivation is mostly caused by olefins and cyclic olefins, which promote polymerization reactions responsible for coke formation.
- *Molex* process modelling: A series of breakthrough experiments were performed with synthetic mixtures of linear paraffins to obtain the kinetic and thermodynamic parameters necessary for the modelling of the separation process.
 - First, n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂, n-C₁₄, n-C₁₆ and n-C₁₈ pure paraffins were studied. n-C₁₂ exhibits the highest adsorption capacity ($q_{max,i} = 0.146 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$) and the adsorbent affinity towards the paraffins is maximum for a chain length of 14 carbon atoms. These irregular trends are related to the different conformations that linear paraffins adopt inside the unit cells of 5A zeolite. The micropore mass transfer coefficients increase with the concentration of linear paraffin and decrease with the chain length of the linear paraffin.
 - Then, n-C₁₀/n-C₁₂/n-C₁₄ mixtures were studied since the parameters obtained from pure paraffins are not capable of reproducing the behaviour of paraffins mixtures. In contrast with the results for pure paraffins, the values of b_i are similar between the different paraffins in the mixtures.
 - An additional series of experiments was performed with n-C₅/n-C₁₀/n-C₁₂/n-C₁₄ mixtures, since the simulation of the SMB unit showed the presence of n-C₅ in the paraffin adsorption zone of the process. The values of b_i are higher for n-C₁₄ than shorter paraffins, matching the trend observed for pure paraffins. Micropore mass transfer coefficients are significantly higher in mixtures with n-C₅ than without n-C₅.
- Simulations of a commercial SMB process for the separation of linear paraffins: An SMB simulator including the dynamic adsorption model was used to simulate a commercial SMB unit, aiming to validate the developed model by predicting the downstream variables of the process. A good prediction of the variables related to the extract and raffinate streams of the unit was achieved.
- Molecular simulation: In order to study the phenomenology of liquid phase adsorption of linear paraffins on 5A zeolite, Configurational-bias Monte Carlo (CBMC) simulations were performed.
 - Pure paraffins CBMC simulations: The results of the simulations correlate very well with the experimental isotherms. The higher adsorption capacity of n-C₁₂ can be explained by the fact that it is the longest linear paraffin capable of fitting two molecules inside one single unit cell of 5A zeolite and, consequently, achieves the highest number of CH_x units per gram of adsorbent.

- Paraffins mixtures CBMC simulations: The two types of mixtures used in the experimental work were simulated (n-C₁₀/n-C₁₂/n-C₁₄ and n-C₅/n-C₁₀/n-C₁₂/n-C₁₄). The reversion of selectivity due to the presence of n-C₅ (observed experimentally) was found to be produced by the different conformations of linear paraffins inside the unit cells of the zeolite.

2. INTRODUCCIÓN

Se denominan detergentes sintéticos aquellos cuyo agente tensioactivo (también llamado surfactante) es un compuesto derivado del petróleo (Kent, 2003). El auge de la industria de los detergentes sintéticos se produjo cuando comenzaron a emplearse como sustitutos de los jabones naturales debido a la insuficiencia de grasas y aceites para cubrir la demanda de la industria textil. Estos compuestos sintéticos presentaban mejores propiedades tensioactivas y una mayor resistencia al agua dura que los jabones naturales. Desde la introducción de este nuevo tipo de detergentes en los años 1940s, este mercado no ha dejado de crecer, y los detergentes sintéticos han ido sustituyendo progresivamente a los detergentes naturales. Por ejemplo, en limpieza doméstica los detergentes sintéticos pasaron de constituir un 1% del mercado en los 1940s a un 85% en los 2000s (Rust y Wildes, 2008).

Los surfactantes se caracterizan por presentar en la misma molécula dos grupos con distinta solubilidad (normalmente un grupo hidrofílico y otro hidrofóbico). Las propiedades del surfactante están determinadas por las propiedades de solubilidad, el tamaño relativo y la estructura de los grupos individuales que lo componen (Lymm y Bory, 1997).

Frecuentemente, el grupo hidrofóbico está constituido por una cadena alquílica o arilalquílica. Sin embargo, existe una gran variedad de sustituyentes que pueden actuar como grupo hidrofílico. Las propiedades de este grupo originan la clasificación más habitual de los surfactantes, distinguiendo entre surfactantes aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónicos (Kosswig, 2010).

Los surfactantes aniónicos son el grupo de mayor tonelaje, representando un 40% de la producción global de surfactantes (Rust y Wildes, 2008). La producción mundial de surfactantes se encuentra en torno a los 15 millones de toneladas anuales, de los cuales aproximadamente 2 millones de toneladas están constituidas por sulfonatos de alquilbenceno (Brent, 2004; Kosswig, 2010).

Antes de 1965, la producción de alquilbenceno se realizaba a partir de la reacción del tetrapropileno procedente del petróleo con un catalizador de cloruro de aluminio o de fluoruro de hidrógeno y benceno. El alquilbenceno obtenido por este método es un compuesto ramificado que presenta velocidades de biodegradación en el medio ambiente muy bajas (Kent, 2003; Kosswig, 2010). Estos descubrimientos motivaron la progresiva sustitución de los sulfonatos de alquilbenceno ramificados (BABS) por los sulfonatos de alquilbenceno lineales (LAS o LABS).

Numerosos autores han estudiado la persistencia de estos compuestos en el medio ambiente. La presencia de ramificaciones en los grupos alquilo de los alquilbencenos retarda la acción de los microorganismos que los degradan en el medio ambiente (Swisher, 1963). Además, se ha comprobado que los sulfonatos de alquilbenceno ramificados inhiben el crecimiento de bacterias y protozoos en el tratamiento de lodos activados, así como la producción de metano en las operaciones de digestión anaerobia (Hashim *et al.*, 1992). Sin embargo, los sulfonatos de alquilbenceno que cuentan con una cadena alquílica lineal (LAS) presentan velocidades de degradación comparables a

las que se dan en los jabones naturales y otros productos detergentes semisintéticos (Meyers, 2004; Shermann, 2000; Asok *et al.*, 2015). Dependiendo del tipo de tratamiento de aguas, pueden aparecer concentraciones variables de LAS en los efluentes y en los lodos de depuradora (Ying, 2006). No obstante, el estudio de la toxicidad de los LAS en distintos ecosistemas ha demostrado que las concentraciones medidas están lejos de suponer un riesgo para los organismos en suelos y aguas (HERA, 2013).

Los sulfonatos de alquilbenceno se utilizan principalmente en forma sódica, aunque se encuentran ocasionalmente como sales de potasio y amonio y como sales de aminas alifáticas. Los sulfonatos de octilbenceno a decilbenceno tienen buenas propiedades de mojado, pero no son apropiados para su aplicación como emulsionantes y como agentes de lavado debido a la longitud insuficiente del grupo hidrofóbico. Los sulfonatos de alquilbenceno de aplicación más universal son aquellos constituidos por cadenas alquílicas centradas en 12 átomos de carbono, conteniendo habitualmente homólogos de 10 a 14 átomos de carbono (sulfonatos de dodecilbenceno) (Kosswig, 2010). Debido a sus excepcionales propiedades como surfactantes en detergentes y agentes de limpieza y sus bajos costes de producción en comparación con otros surfactantes, los sulfonatos de dodecilbenceno son actualmente el grupo más importante de surfactantes sintéticos (Chupa *et al.*, 2007).

La etapa clave en la fabricación de LAS es la alquilación de benceno con los sustituyentes lineales. Para ello, es necesaria una etapa previa de purificación de las *n*-parafinas procedentes de distintas mezclas de hidrocarburos (Jones, 1967). Con este objetivo, se han desarrollado diferentes procesos entre los que destaca el proceso *Molex*, concebido por UOP en los años 60 como parte de la familia de procesos UOP *Sorbex*. El proceso *Molex* consiste en la purificación de parafinas lineales procedentes del queroseno empleando la tecnología de adsorción en lecho móvil simulado (SMB) en fase líquida (Bieser, 1977; Raghuram y Wilcher, 1992).

En la Figura 2.1 se muestra un diagrama de bloques del proceso más extendido para la fabricación de LAS, donde puede apreciarse la situación del proceso *Molex*. En este proceso, una fracción de queroseno procedente de refinería (fracción 175-250 °C) se somete a un tratamiento de hidrodesulfuración para reducir su contenido en azufre y en olefinas. El queroseno hidrotratado pasa a continuación al proceso *Molex*, donde las parafinas lineales se adsorben de forma selectiva sobre un tamiz molecular 5A y se separan de las isoparafinas y los hidrocarburos nafténicos y aromáticos. Las parafinas lineales recuperadas se llevan entonces a una unidad de deshidrogenación originando las mono-olefinas que son posteriormente utilizadas en la alquilación de benceno. La tecnología más extendida para llevar a cabo la reacción de alquilación de benceno utiliza un catalizador líquido de fluoruro de hidrógeno. Finalmente, el alquilbenceno resultante se lleva a una etapa de sulfonación para obtener el sulfonato. El agente de sulfonación más común es el trióxido de azufre gaseoso debido a que genera una cantidad mínima de subproductos, si bien aún persisten algunos procesos que emplean ácido sulfúrico y ácido clorosulfónico (Farn, 2007).

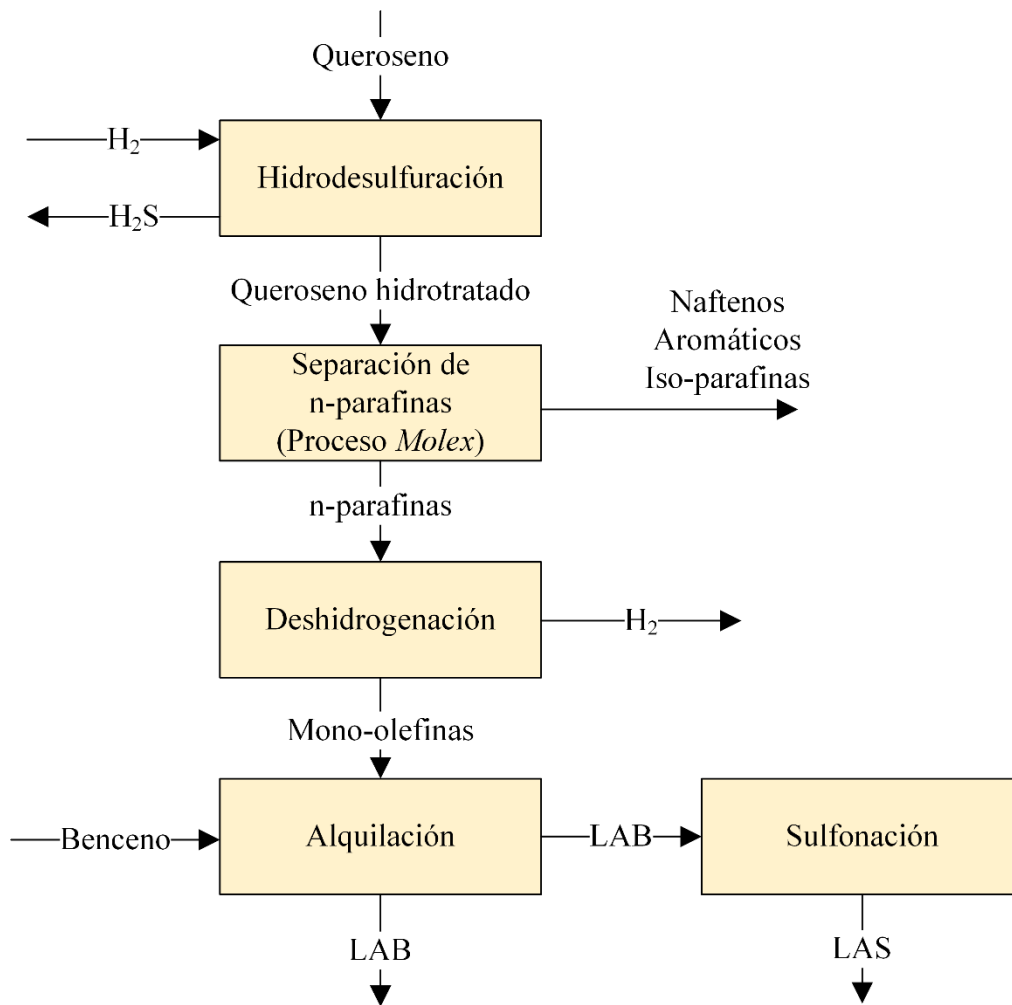


Figura 2.1. Situación del proceso *Molex* dentro de la línea de fabricación del sulfonato de alquilbenceno.

2.1. Las zeolitas como materiales adsorbentes

2.1.1. Antecedentes

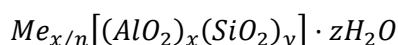
Los materiales adsorbentes se caracterizan, entre otras propiedades, por presentar una distribución de tamaños de poro. En 1932, McBain acuñó el término de tamices moleculares para designar a todos aquellos materiales que, como las zeolitas naturales, presentaban un tamaño de poro uniforme y, por tanto, la capacidad de separar moléculas en función de sus tamaños (McBain, 1932).

Aunque el descubrimiento de las zeolitas naturales data del siglo XVIII, se considera que la obtención de las primeras zeolitas sintéticas, tipos 4A, 5A, y 13X (Breck *et al.*, 1956; Milton, 1959) dio comienzo a la industria de los tamices moleculares.

Desde los primeros trabajos realizados por Barrer y Milton en los 1940s, se han hecho grandes avances con el descubrimiento de una gran variedad de zeolitas con nuevas estructuras, composiciones y propiedades. Actualmente, se han logrado preparar miles de materiales zeolíticos, que se corresponden con 234 estructuras distintas (clasificadas por códigos de tres letras por la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (Baerlocher y McCusker, 1996)).

2.1.2. Generalidades de los materiales zeolíticos

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de elementos metálicos, principalmente alcalinos o alcalinotérreos, como sodio, potasio y calcio, representados por la siguiente fórmula empírica:



donde x e y son números enteros con una relación y/x (relación silicio/aluminio) igual o superior a 1, n es la valencia del catión M , y z es el número de moléculas de agua en cada *celda unitaria* (Barrer, 1965).

La estructura primaria de las zeolitas consiste en tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- . Estas unidades se conectan formando unidades estructurales poliédricas secundarias, como cubos u octaedros. Los átomos de silicio y aluminio se disponen en los vértices de estos poliedros, y están conectados por los átomos de oxígeno compartidos. La estructura final de una zeolita está constituida por la disposición tridimensional de estas unidades conformando una red cristalina. La presencia de cationes compensa el defecto de carga introducido por los átomos de aluminio que sustituyen isomórficamente a los de silicio. Para activar la zeolita, se retiran las moléculas de agua mediante la aplicación de vacío o de temperatura, lo que deja la estructura del resto de átomos intacta, formando

una red de *celdas* interconectadas por poros de aproximadamente 3-10 Å, dependiendo del catión de intercambio y del tipo de estructura (Seader *et al.*, 2006).

Así mismo, los átomos de Si y/o Al pueden ser sustituidos por otros elementos, dando lugar a infinidad de posibles tamices moleculares, aunque no están considerados formalmente como zeolitas (Yang, 2003).

2.1.3. Estructura LTA

La unidad estructural básica que conforma las zeolitas tipo A (Linde Type A o LTA), así como en los Tipos X e Y (faujasita o FAU), es el octaedro truncado, denominado unidad sodalita o cavidad β (Figura 2.2 (a)). En las zeolitas Tipo A, las unidades sodalita están unidas por prismas que conectan sus caras cuadradas, originando una cavidad central de 11.4 Å de diámetro denominada cavidad α . Las cavidades α constituyen la celda unitaria de la zeolita Tipo A y están conectadas entre sí por aperturas con un diámetro de 4.4 Å (Figura 2.2 (b)) (Rhodes, 2010).

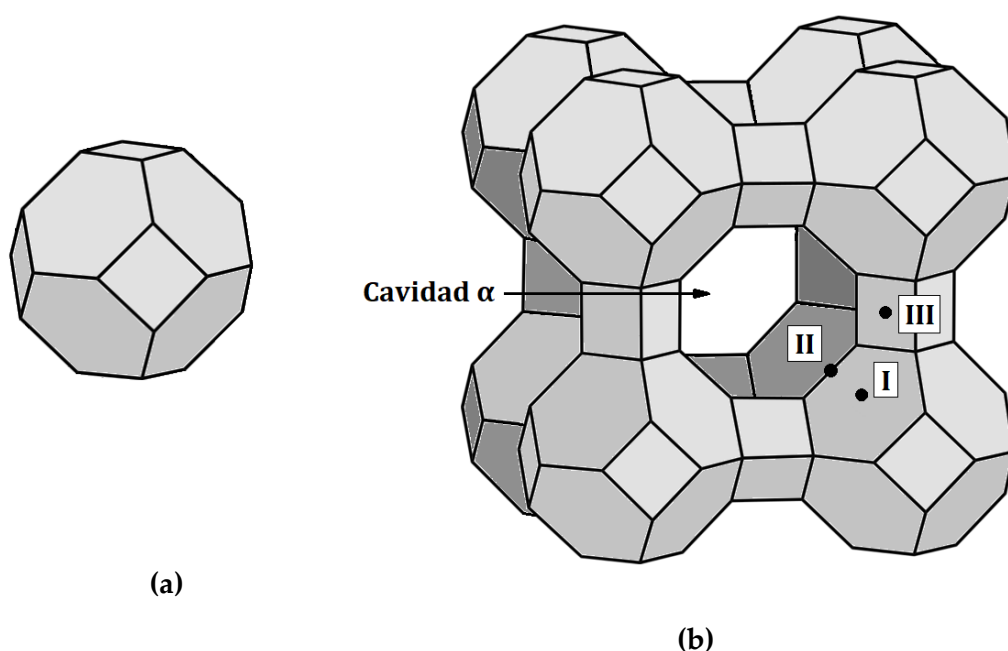


Figura 2.2. Representación gráfica de las unidades que componen la estructura Tipo A (LTA): (a) Unidad sodalita o cavidad β ; (b) celda unitaria de la estructura LTA (detalle de la cavidad α y de las posiciones más probables de localización de los cationes).

Cada celda unitaria tiene un defecto de carga que depende de su relación Si/Al y se compensa con la presencia de cationes. Si la relación Si/Al es de 1, la celda unidad presenta 12 cargas negativas. En la Figura 2.2 (b) se muestran las localizaciones más probables para los cationes en la estructura LTA (Pluth y Smith, 1983, 1980). Las

posiciones de tipo I se sitúan en el centro de los anillos de seis átomos de oxígeno. Las de tipo II se encuentran en las aperturas de ocho átomos de oxígeno, obstruyendo la entrada a la cavidad α . Las posiciones de tipo III se localizan cerca de los anillos de 4 átomos de oxígeno en el interior de la cavidad α .

La zeolita Tipo A se sintetiza en forma sódica, con los 12 cationes distribuidos en las posiciones más probables (ocho cationes ocupan las posiciones tipo I, tres las posiciones tipo II y uno la posición tipo III). Este material se denomina comercialmente zeolita 4A, y presenta un diámetro efectivo de poro de 3.8 Å. Mediante intercambio iónico, el sodio puede sustituirse por otros cationes para dar lugar a otros tipos de zeolita. Si los iones Na^+ se sustituyen por K^+ , se obtiene la zeolita 3A, que presenta un diámetro efectivo de poro inferior (3.0 Å), debido al mayor tamaño del potasio. Por otra parte, el diámetro efectivo de poro puede aumentarse mediante el intercambio de los cationes sodio por un catión divalente, como Ca^{2+} , obteniendo la zeolita 5A, que no presenta obstrucción en las ventanas, consiguiendo un diámetro efectivo de 4.3 Å (Breck, 1974).

2.1.4. Aplicaciones de los materiales zeolíticos

Las excepcionales propiedades de las zeolitas, no solo por su aplicabilidad como tamices moleculares, sino también por su estabilidad mecánica y térmica, así como la posibilidad de someterlas a intercambio iónico y ajustar su tamaño de poro, las convierte en materiales únicos para su aplicación en operaciones de separación y en catálisis (Guisnet y Gilson, 2003; Cejka *et al.*, 2007).

I) Fisisorción de gases

Las zeolitas son desecantes extremadamente eficientes, especialmente las zeolitas 3A y 4A, y desde 1955 se han empleado en el secado de gases refrigerantes y de gas natural. Por otra parte, las operaciones de adsorción por cambio de presión (PSA) utilizando zeolitas se han convertido en uno de los procedimientos más importantes para la separación y purificación de gases industriales. Algunas de las aplicaciones más importantes de esta tecnología son la separación de gases de refinería, la purificación de hidrógeno y el fraccionamiento del aire (Yang, 1987).

II) Adsorción en fase líquida e intercambio iónico

La aplicación industrial que presenta un mayor consumo de zeolitas es la fabricación de detergentes en polvo, donde las zeolitas reemplazan a los fosfatos en su utilización como intercambiadores de iones para adsorber Ca^{2+} y Mg^{2+} (ablandamiento de aguas). También se emplean en agricultura y horticultura como agentes dosificadores de

nutrientes (Rouquerol *et al.*, 2014). La separación de las parafinas lineales de mezclas complejas de hidrocarburos constituye otra de sus aplicaciones más importantes (Yang, 2003).

III) Catálisis

Las aplicaciones catalíticas de las zeolitas han atraído un gran interés, generando una inmensa labor de investigación. Su primera aplicación como catalizador data de 1967, con el empleo de la zeolita ZSM-5 en la conversión catalítica de metanol a una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos para la mejora del octanaje de gasolinas (Imelik *et al.*, 1980).

Las propiedades que hacen de las zeolitas materiales idóneos para la catálisis son la posibilidad de una elevada concentración de centros activos, su elevada estabilidad y su selectividad, basada principalmente en la exclusión por tamaño molecular (Guisnet y Gilson, 2003). Actualmente, son ampliamente utilizadas como catalizadores en el craqueo de petróleo, en la industria petroquímica y en química fina (Rouquerol *et al.*, 2014).

IV) Membranas zeolíticas

Las zeolitas también pueden ser empleadas en forma de membranas, soportadas normalmente sobre cerámicas porosas (Cejka *et al.*, 2007). Las principales aplicaciones industriales de estas membranas se encuentran en la deshidratación de disolventes por pervaporación en continuo y en la separación de gases, como la separación de aire (Morigami *et al.*, 2001; Yampolskii *et al.*, 2006). El principal problema de estas tecnologías es que dependen en gran medida de la ausencia de defectos en las membranas empleadas (Julbe y Ramsay, 1996).

2.2. Termodinámica de los procesos de adsorción

El fenómeno de la adsorción consiste en la transferencia selectiva de unos determinados componentes de una fase fluida (*adsorbibles*) a una fase sólida insoluble (*adsorbente*), que consiste habitualmente en partículas sólidas que se encuentran en suspensión o formando un lecho fijo. Los componentes adsorbidos en la fase sólida se denominan *adsorbatos*.

Para el diseño de operaciones industriales de separación basadas en la adsorción es necesario conocer la termodinámica, relacionada con la capacidad máxima del adsorbente, y la dinámica del proceso, que determina la velocidad a la que se alcanza el equilibrio.

Durante la adsorción, se establece un equilibrio en la distribución del soluto entre el fluido y la superficie sólida. Esto se expresa en términos de concentración (si el fluido es un líquido) o presión parcial (si el fluido es un gas) y cantidad adsorbida en el adsorbente, expresado en masa, moles o volumen de adsorbato por unidad de masa o de superficie del adsorbente. A diferencia de los equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido, no existe una teoría unificada que permita estimar el equilibrio de adsorción. Por ello, es preciso obtener datos de equilibrio para cada adsorbato o mezcla de adsorbatos y para cada material adsorbente de interés. La forma más habitual de expresar los datos del equilibrio de adsorción es mediante la representación de la cantidad adsorbida frente a la concentración/presión parcial en el fluido para una temperatura constante, que recibe el nombre de *isoterma de adsorción*.

2.2.1. Clasificación general de las isotermas de adsorción

La forma de la isoterma que presenta un material habitualmente aporta información acerca de su estructura porosa. Para la caracterización de materiales porosos, la IUPAC proporciona una serie de definiciones (Rouquerol *et al.*, 1994) que distinguen entre:

- *Microporos*, si el diámetro es inferior a 2 nm.
- *Mesoporos*, si el diámetro se encuentra entre 2 y 50 nm.
- *Macroporos*, si el diámetro es superior a 50 nm.

Las isotermas pueden clasificarse en distintos tipos en función de la forma que adopten y de si presentan ciclo de histéresis. Inicialmente, Brunauer, Deming y Teller propusieron una clasificación que incluía los tipos I a V (Brunauer *et al.*, 1940). Esta clasificación fue ampliada por la IUPAC en 1985, incluyendo la isoterma tipo VI (Sing *et al.*, 1985). La clasificación actual, mostrada en la Figura 2.3, incluye dos tipos adicionales que se han incluido en los últimos años, debido al descubrimiento de nuevos tipos de estructuras microporosas (Thommes *et al.*, 2015).

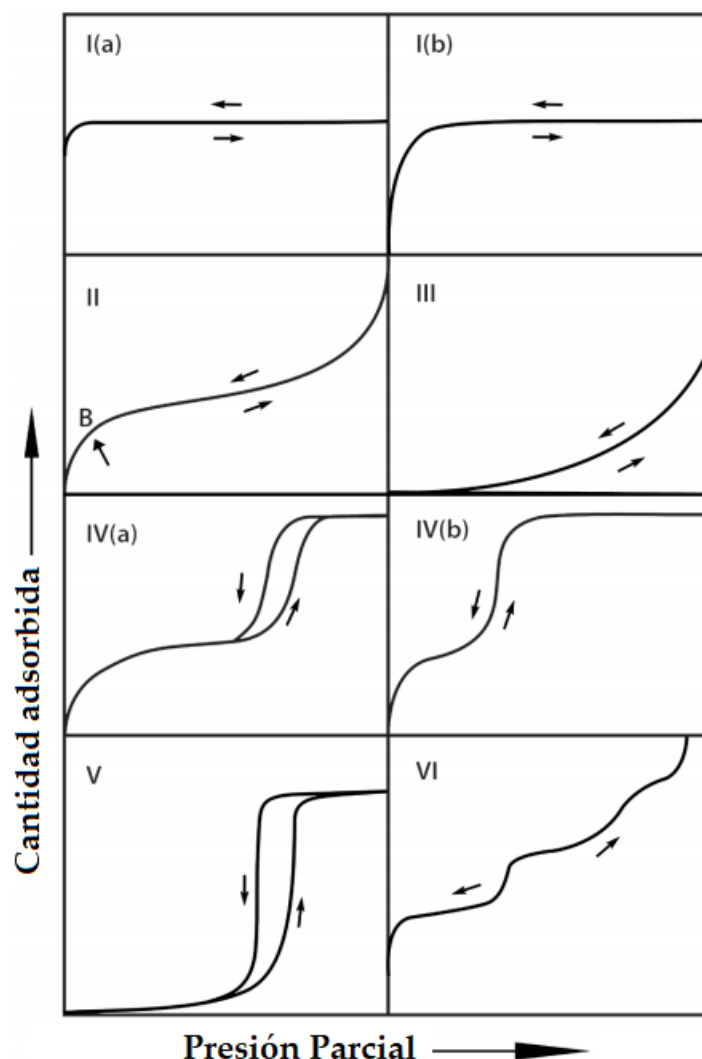


Figura 2.3. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC.

Las isothermas de Tipo I se corresponden con sólidos microporosos con una superficie externa relativamente pequeña (algunos carbones activados, tamices moleculares zeolíticos y ciertos óxidos porosos). La isoterma muestra un límite en la cantidad adsorbida que se relaciona con el volumen accesible de microporos. Las isothermas de Tipo I (a) se dan principalmente en adsorbentes microporosos (de anchura inferior a 1 nm) mientras que las isothermas Tipo I (b) son características de materiales que presentan distribuciones de tamaños de poros en un intervalo mayor, pudiendo presentar microporos de mayor tamaño y mesoporos estrechos (inferiores a 2.5 nm).

Las isothermas de Tipo II se dan en adsorbentes no porosos o macroporosos. La forma resultante refleja la adsorción ilimitada en monocapa-multicapa. El punto B se corresponde normalmente con la saturación de la monocapa.

En el caso de las isothermas Tipo III, la interacción adsorbato-adsorbente es muy débil en comparación con la interacción adsorbato-adsorbato y no se identifica la formación de monocapa.

La isoterma Tipo IV se da en adsorbentes mesoporosos. En este caso, se observa una adsorción inicial en monocapa-multicapa en las paredes de los mesoporos (misma tendencia que el Tipo II). A presiones mayores, la adsorción se da por el fenómeno de condensación capilar, que está también relacionado con la aparición del ciclo de histéresis (que puede aparecer o no en función de la forma y el tamaño de los mesoporos).

El Tipo V, al igual que el Tipo III, se corresponde con un sistema con interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero en este caso aparece un ciclo de histéresis relacionado con el llenado/vaciado de poros.

Las isothermas escalonadas Tipo VI son representativas de la adsorción por capas en superficies heterogéneas no porosas. La altura de cada escalón representa la capacidad de cada capa adsorbida, mientras que la pendiente del escalón depende del sistema y de la temperatura.

En el caso de las isothermas de adsorción en fase líquida, la clasificación más extendida es la propuesta por Giles (Giles *et al.*, 1974). Esta clasificación se muestra en la Figura 2.4

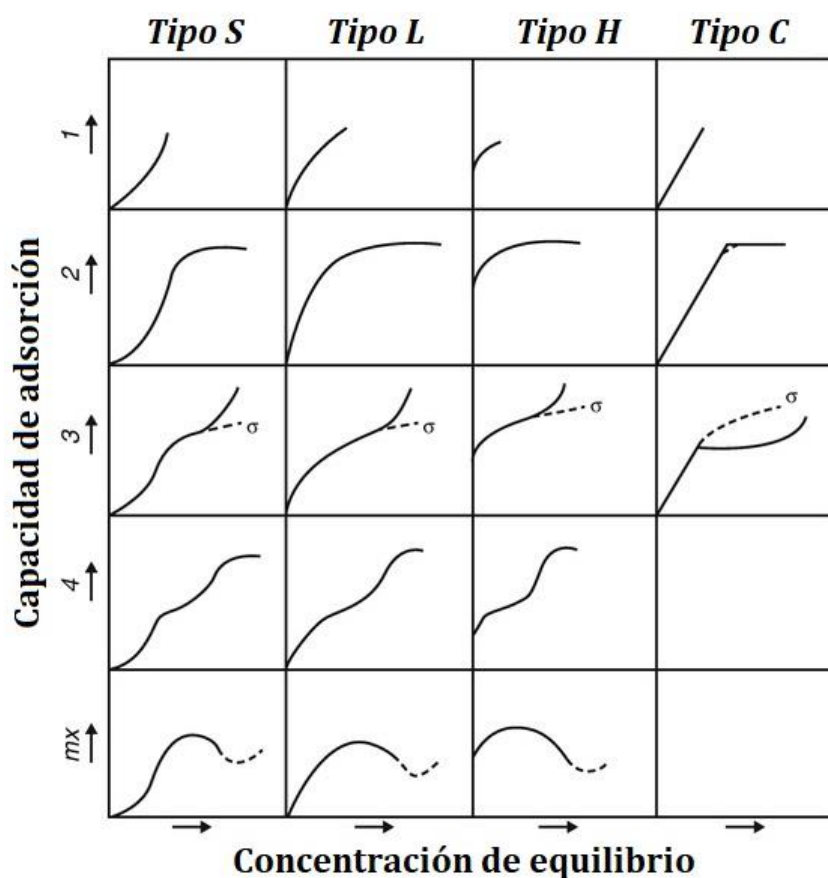


Figura 2.4. Clasificación de Giles para las isothermas de adsorción en fase líquida.

Esta clasificación distingue cuatro tipos generales de isothermas. Las isothermas de Tipo S presentan una forma sigmoidea con un punto de inflexión, que es el resultado de al menos dos mecanismos de adsorción opuestos. Un ejemplo son los compuestos orgánicos apolares. Presentan una baja afinidad hacia materiales arcillosos. Sin embargo, cuando toda la superficie está cubierta por estos compuestos, la adsorción de más moléculas se produce más fácilmente (Limousin *et al.*, 2007).

Las isothermas de Tipo L presentan una forma cóncava y se caracterizan por alcanzar una “meseta” o “plateau” más o menos definido que se corresponde con el límite de la capacidad de adsorción.

El Tipo H constituye un casi particular del Tipo L en el que la pendiente inicial es muy alta. Este caso se da cuando el adsorbible presenta una afinidad tan alta hacia el adsorbente que no permite cuantificar la pendiente inicial de la isoterma.

Las isothermas Tipo C constituyen el modelo más simple, ya que la relación entre la concentración en la disolución y la concentración adsorbida se mantiene constante. Normalmente solo se da en intervalos de concentración muy pequeños.

2.2.2. Modelos de isothermas de adsorción de componentes puros

En la bibliografía aparecen numerosas correlaciones (empíricas y teóricas) para modelar isothermas de adsorción. A continuación, se resumen algunas de las más utilizadas para el modelado de la adsorción en materiales microporosos, como es el caso de la zeolita 5A.

I) Ley de Henry

Las leyes de la termodinámica predicen que debe existir una relación lineal cuando la concentración en la fase adsorbida sea lo suficientemente baja (y por tanto la interacción entre moléculas de adsorbato sea despreciable) y la superficie de adsorción sea homogénea. La constante de equilibrio se denomina constante de Henry por analogía con la absorción de gases y puede expresarse en unidades de presión (p) o de concentración (C) (Ruthven, 1984):

$$q = K_H \cdot p \quad \text{o} \quad q = K'_H \cdot C \quad (2.1)$$

donde K_H y K'_H representan la constante de Henry en unidades de presión y de concentración, respectivamente, y q representa la capacidad de adsorción.

II) *Isoterma de Langmuir*

La ecuación de Langmuir (Langmuir, 1918) constituye uno de los modelos más sencillos y es, sin embargo, uno de los más utilizados. Su aplicación se restringe a isothermas de Tipo I, dado que considera un valor límite en la capacidad de adsorción. De acuerdo con la visión clásica, este límite se debe a que los poros presentan un diámetro tan pequeño que están limitados a la formación de una monocapa de adsorbato en su superficie, de modo que la asíntota de la isoterma se corresponde con la formación de la monocapa completa (Gregg y Sing, 1997).

El modelo se basa en las suposiciones de que la superficie de los poros del adsorbente es homogénea (entalpía de adsorción constante) y de que las interacciones entre las moléculas adsorbidas son despreciables. Se define θ como la fracción de la superficie ocupada por moléculas adsorbidas, mientras que la fracción de superficie libre es $(1 - \theta)$. La cinética de adsorción se define como la diferencia entre la velocidad de adsorción en la superficie libre y la velocidad de desorción desde la superficie cubierta:

$$\frac{dq}{dt} = k_a \cdot p \cdot (1 - \theta) - k_d \cdot \theta \quad (2.2)$$

donde k_a y k_d son, respectivamente, las constantes cinéticas de adsorción y desorción y t es el tiempo. El equilibrio se establece cuando las velocidades de adsorción y desorción son iguales, y por tanto $dq/dt = 0$. En estas condiciones, la expresión 2.2 se reduce a:

$$\theta = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.3)$$

donde $b = k_a/k_d$ es la constante del equilibrio de adsorción (constante de Langmuir), que está relacionada con el calor isostérico de adsorción (Q_{st}) según:

$$b = b_0 \cdot \exp(Q_{st}/R_{gases} \cdot T) \quad (2.4)$$

donde b_0 es el factor preexponencial, R_{gases} es la constante universal de los gases ideales y T es la temperatura. El parámetro θ puede expresarse como:

$$\theta = q/q_{max} \quad (2.5)$$

donde q_{max} es la capacidad máxima de adsorción, correspondiente a la completa formación de la monocapa. Combinando las expresiones 2.3 y 2.5, se obtiene la *isoterma de Langmuir*:

$$q = \frac{b \cdot q_{max} \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.6)$$

Se puede comprobar que, a bajas presiones ($b \cdot p \ll 1$), la expresión se reduce a la isoterma lineal de Henry, mientras que a altas presiones ($b \cdot p \gg 1$) la capacidad de adsorción es igual a la capacidad máxima.

III) *Isoterma de Freundlich*

La isoterma atribuida a Freundlich (Freundlich, 1909) es un modelo empírico:

$$q = k_F \cdot p^{1/n} \quad (2.7)$$

donde k_F y n son constantes dependientes de la temperatura y de la heterogeneidad de la superficie, respectivamente. Esta ecuación es aplicable cuando el sistema presenta una superficie de adsorción heterogénea y existe una distribución no uniforme del calor de adsorción (Brunauer, 1943; Seader *et al.*, 2006).

Para que la isoterma cumpla la Ley de Henry, Radke y Prausnitz (Radke y Prausnitz, 1972) propusieron la siguiente expresión, combinando la isoterma de Freundlich con el modelo de Henry:

$$q = \frac{1}{\frac{1}{K_H \cdot p} + \frac{1}{k_F \cdot p^{1/n}}} \quad (2.8)$$

Otra posible modificación es la combinación con la isoterma de Langmuir, propuesta por Sips (Sips, 1948; Yang, 2003). De esta forma se soluciona el principal problema de la isoterma de Freundlich: predice un crecimiento infinito de la capacidad de adsorción con la presión. Esta ecuación se conoce como la isoterma de Langmuir-Freundlich y adopta la siguiente expresión:

$$\theta = \frac{b \cdot p^{1/n}}{1 + b \cdot p^{1/n}} \quad (2.9)$$

Esta isoterma puede ser considerada como el modelo de Langmuir en el caso de que la superficie del adsorbente sea heterogénea.

2.2.3. Modelos de isotermas de adsorción de mezclas

En las aplicaciones comerciales de la adsorción, normalmente se trabaja con mezclas de gases o líquidos, y raramente se encuentran sustancias puras. Si la adsorción de todos los componentes es despreciable a excepción de uno, se puede estimar la adsorción de éste aplicando uno de los modelos desarrollados para componentes puros. Sin embargo, cuando existen dos o más componentes en la mezcla que se adsorben de forma significativa, la situación es más compleja. Dependiendo de la interacción entre las moléculas adsorbidas, un componente puede aumentar, disminuir o no tener efecto sobre la adsorción de otro.

I) Isoterma de Langmuir Extendido

Un modelo teórico simple es la extensión de la ecuación de Langmuir (Markham y Benton, 1931), que supone que las interacciones entre los adsorbatos son despreciables y que el único efecto que tienen los componentes adicionales es la reducción de la superficie disponible (Seader *et al.*, 2006). Este modelo se conoce como Langmuir extendido, y adopta la siguiente expresión para la capacidad de adsorción de un componente i en una mezcla de n componentes:

$$q_i = \frac{q_{max,i} \cdot b_i \cdot p_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \cdot p_j} \quad (2.10)$$

II) Isoterma de Langmuir-Freundlich Extendido

Del mismo modo, la isoterma de Langmuir-Freundlich también puede ser ampliada para modelar la adsorción de mezclas (Yon y Turnock, 1971):

$$q_i = \frac{q_{max,i} \cdot b_i \cdot p_i^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \cdot p_j^{1/n_j}} \quad (2.11)$$

Broughton demostró que los modelos de Langmuir extendido y de Langmuir-Freundlich carecen de consistencia termodinámica si el valor de $q_{max,i}$ es diferente para cada componente. Las ecuaciones 2.10 y 2.11 se conocen habitualmente como isotermas

no estequiométricas. No obstante, son ampliamente utilizadas en aplicaciones prácticas dada su simplicidad.

Estas expresiones también reciben el nombre de isothermas de *selectividad constante*, dado que suponen un factor de separación (selectividad) para cada par de componentes que se define como:

$$\alpha_{i,j} = \frac{q_i/q_j}{p_i/p_j} = \frac{q_{max,i} \cdot b_i}{q_{max,j} \cdot b_j} \quad (2.12)$$

III) Modelo IAST

La teoría de la disolución adsorbida ideal (IAST) es un modelo de adsorción para mezclas multicomponente (Myers y Prausnitz, 1965). Se considera que la mezcla adsorbida puede tratarse como una fase bidimensional, que ejerce una presión superficial sobre un área del adsorbente. A partir del modelo de Gibbs, se puede calcular la presión superficial para cada componente a partir de su isoterma de componente puro. El modelo IAST supone que las presiones superficiales son iguales para todos los componentes cuando se alcanza el equilibrio. La adsorción en equilibrio se define mediante la ecuación 2.13:

$$A d\pi = \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i \quad (2.13)$$

donde A es el área superficial, π es la presión superficial ejercida por la fase adsorbida, n_i es el número de moles de la fase adsorbida y μ_i el potencial químico. Suponiendo que la mezcla gaseosa presenta un comportamiento ideal, el potencial químico puede expresarse como:

$$d\mu = \frac{R_{gases} \cdot T}{P} dP \quad (2.14)$$

De esta forma, la presión superficial del componente i en equilibrio puede calcularse combinando las ecuaciones 2.13 y 2.14:

$$\frac{\pi_i \cdot A}{R_{gases} \cdot T} = \int_0^{p_i^0} \frac{q_i^0}{p} dp \quad (2.15)$$

donde q_i^0 es la cantidad adsorbida del componente i a una presión de p_i^0 , que es la presión de vapor en equilibrio para la adsorción de i puro a la misma presión superficial π y temperatura T que la mezcla adsorbida. La relación entre la presión parcial en la fase gas y en la fase adsorbida puede describirse mediante la Ley de Raoult para mezclas ideales:

$$P \cdot Y_i = p_i^0 \cdot x_i \quad (2.16)$$

$$\sum_{i=1}^n Y_i = 1 \quad \sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (2.17)$$

donde Y_i es la fracción molar del componente i en la fase gas y x_i es la fracción molar del componente i en la fase adsorbida. La solución del sistema de ecuaciones formado por las expresiones 2.15, 2.16 y 2.17 proporciona los valores de q_i^0 y x_i , con los que se puede calcular la capacidad de adsorción:

$$\frac{1}{q_t} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{q_i^0} \quad (2.18)$$

$$q_i = q_t \cdot x_i \quad (2.19)$$

donde q_t es la capacidad de adsorción total y q_i la capacidad de adsorción del componente i .

2.2.4. Particularidades de la adsorción en fase líquida

Cuando se estudia la adsorción en fase líquida, debe tenerse en cuenta la competición entre el disolvente y el soluto. Habitualmente, la capacidad de adsorción se estima midiendo el descenso de la concentración del adsorbible en la disolución cuando esta entra en contacto con el adsorbente.

A bajas concentraciones (condiciones en las que se lleva a cabo la mayor parte de las aplicaciones prácticas de la adsorción), las isothermas para la adsorción en fase líquida presentan dos tipos principalmente (Giles *et al.*, 1974, 1960): el *Tipo L* es cóncavo al eje de la concentración (análogo al Tipo I de la clasificación de la IUPAC) y el *Tipo S* es primero convexo y luego cóncavo al eje de la concentración (análogo a los Tipos III o V). Las isothermas de *Tipo L* presentan una asíntota bien definida que se asocia normalmente con la formación de la monocapa de adsorbato en unas condiciones de

mínima competición con el disolvente (Rouquerol *et al.*, 2014). En estos casos, en un intervalo limitado de concentraciones, se puede aplicar una forma empírica de la ecuación de Langmuir.

Cabe destacar que la similitud con una isoterma de gases de Tipo I no significa que los mecanismos involucrados en la adsorción sean los mismos. Cuando se trata de un adsorbente microporoso, una isoterma de este tipo puede asociarse, al igual que en la fisisorción de gases, con el llenado de los microporos. En otros adsorbentes, la aparición de la asíntota parece corresponderse con la formación de la monocapa, coincidiendo con la suposición clásica de Langmuir.

2.3. Cinética de los procesos de adsorción

En los procesos industriales que utilizan sistemas zeolita/hidrocarburos existen dos resistencias a la transferencia de materia:

- En adsorbentes microporosos, el adsorbato difunde a través de canales con un diámetro muy próximo a su tamaño molecular, por lo que el transporte se produce de forma mucho más lenta que en una fase fluida libre. Por otra parte, la difusividad de los adsorbatos está relacionada con su capacidad y selectividad de adsorción ya que, para difundir por el interior de los cristales del adsorbente, las moléculas deben desplazarse entre centros de adsorción sucesivos.

A escala industrial no se opera con cristales de zeolita pura, sino que se utiliza un material aglomerante para formar partículas de adsorbente. Por ello, aunque habitualmente la resistencia debida a la difusión en los microporos del cristal es la etapa controlante, aparecen otras dos resistencias adicionales: la difusión desde la fase fluida hasta la partícula de adsorbente, y el transporte a través de los macroporos y mesoporos del aglomerante. Diversos estudios han confirmado que la difusión intracrystalina es la resistencia dominante en el caso de las zeolitas 4A y 5A (Yucel y Ruthven, 1980; Brandani *et al.*, 1995; Loughlin *et al.*, 1971).

Las etapas del transporte de materia en el interior de adsorbentes aglomerados se resumen en la Figura 2.5.

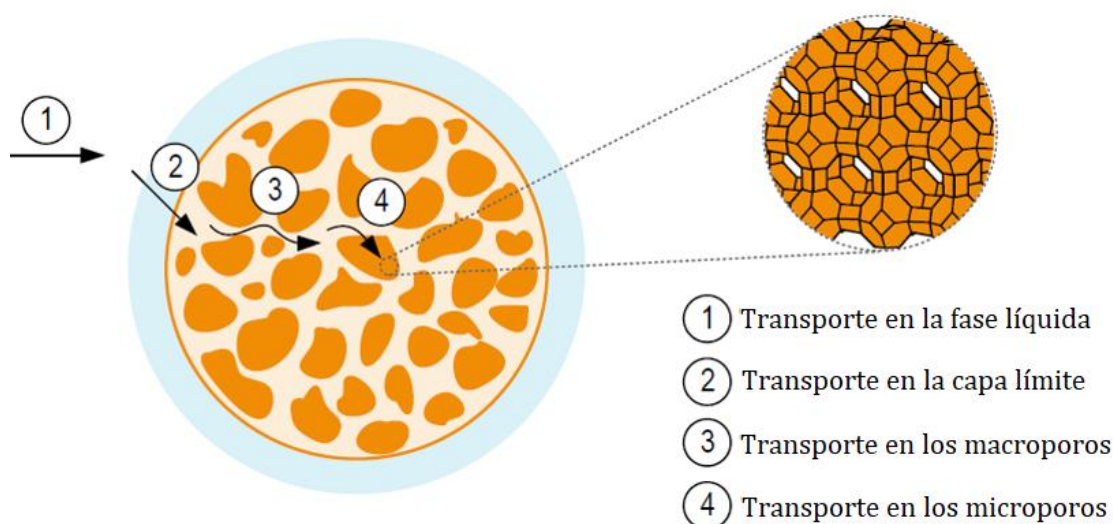


Figura 2.5. Etapas del transporte de materia en adsorbentes microporosos aglomerados.

La difusividad en sistemas microporosos disminuye cuanto más se acerca el diámetro molecular del adsorbato al diámetro de poro del adsorbente. De este modo, cuando

ambos diámetros son muy cercanos, las difusividades son pequeñas, provocando que la difusión sea prácticamente nula por debajo de una temperatura crítica (Choudhary y Akolekar, 1989). Se ha observado que pequeñas variaciones en el diámetro de los adsorbatos conducen a grandes diferencias en la difusividad (Cavalcante y Ruthven, 1995; Xiao y Wei, 1992a, 1992b). Un ejemplo lo constituyen las difusividades de los hidrocarburos lineales, cuyos valores superan a sus isómeros ramificados por varios órdenes de magnitud (Millot *et al.*, 1999; Csicsery, 1984). Por otra parte, el aumento de la difusividad con la temperatura puede ajustarse a una expresión tipo Arrhenius (Cavalcante y Ruthven, 1995; Kärger *et al.*, 2003).

En cuanto a la influencia de la concentración, no parece existir una correlación general de la difusividad (Xiao y Wei, 1992b). En mezclas multicomponente, la difusividad de un adsorbato disminuye debido al efecto competitivo de la difusión en paralelo del resto de componentes (Matsufuji *et al.*, 2000; Ciavarella *et al.*, 2000; Van Den Broeke *et al.*, 1999; Choudhary *et al.*, 1992). De esta forma, la información obtenida de la difusión de componentes puros no permite la extrapolación del comportamiento de mezclas multicomponente.

En lo que respecta a la adsorción de hidrocarburos, se ha observado como tendencia general una disminución de la difusividad con la longitud de cadena, debido a que los hidrocarburos con más carbonos presentan más puntos de interacción entre el adsorbato y la estructura del adsorbente (Keil *et al.*, 2000; Webb *et al.*, 1999; Xiao y Wei, 1992a, 1992b; Choudhary *et al.*, 1992). Sin embargo, en función de la estructura de la zeolita pueden aparecer anomalías en esta tendencia, como las observadas por Goring en la zeolita T (Goring, 1973). En este caso aparece un mínimo en la difusividad para el n-octano, que presenta velocidades de difusión significativamente menores que el n-dodecano. Esto se debe a que la molécula de n-octano tiene una longitud tal que ocupa completamente una celda completa de la zeolita T, lo que ocasiona una barrera entrópica (debida a la orientación de las moléculas) y una barrera energética para el transporte del hidrocarburo por la estructura porosa. Las moléculas de mayor tamaño necesariamente adoptan configuraciones atravesando al menos una apertura y ocupando más de una celda, de modo que ambos tipos de barrera son menores. Este fenómeno, denominado difusión resonante (Runnebaum y Maginn, 1997), por el cual la difusividad de los hidrocarburos lineales guarda una relación periódica con su longitud de cadena dependiendo de la estructura del adsorbente, ha sido ampliamente observado y estudiado en distintos sistemas (Runnebaum y Maginn, 1997; Ghorai *et al.*, 2003; Maesen *et al.*, 2006; O'Malley y Catlow, 2013; Tsekov y Evstatieva, 2005; Tsekov y Ruckenstein, 1994).

En cuanto a la morfología cristalina, un mayor tamaño de cristal afecta negativamente a la transferencia de materia ya que provoca una mayor resistencia a la difusión. Por otra parte, al disminuir el tamaño de partícula, las distancias difusionales de macroporos y mesoporos que recorren los adsorbatos hasta llegar a los cristales se reducen (Kärger *et al.*, 2003). En algunos sistemas, se ha observado que los efectos superficiales pueden llegar a constituir la resistencia limitante para la difusión (Kärger

et al., 2003; Heinke *et al.*, 2007). Esta resistencia puede deberse al colapso de la estructura (especialmente en el caso de tratamientos hidrotérmicos) o a la deposición preferencial de coque en el exterior de las partículas de adsorbente (Kärger *et al.*, 2003; Sonnemans, 1993). En el caso de tamices comerciales 5A deshidratados, se ha comprobado que la transferencia de materia está controlada por la difusión en microporos, y que los efectos superficiales solo se desarrollan si el adsorbente está en contacto con vapor de agua (Ruthven, 2012).

Otro factor importante es la distribución espacial de los cationes en el interior de la estructura de la zeolita, ya que estos pueden bloquear parcialmente los poros, disminuyendo su diámetro efectivo y reduciendo la difusividad de los adsorbatos. En el caso de las zeolitas de estructura LTA, la difusividad de hidrocarburos lineales es mucho mayor en la zeolita 5A que en la zeolita 4A debido a que los poros de esta última están bloqueados en mayor medida por cationes (García-Sánchez *et al.*, 2009). Así mismo, el grado de intercambio catiónico conduce a distintas proporciones $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ que afectan a las posiciones de los cationes en la estructura microporosa, modificando la apertura efectiva de los poros y, por tanto, la difusividad de los adsorbatos (Firor y Seff, 1978; Nitta *et al.*, 1981; Ohgushi y Yusa, 1978).

2.4. Fundamentos de la adsorción el lecho fijo

La adsorción física o fisisorción se define como la interacción reversible de moléculas o átomos de una fase líquida o gaseosa con la superficie de un sólido. Las interacciones responsables de la adsorción física son de tipo Van der Waals o electrostáticas y son, por tanto, reversibles; en contraste con los procesos de adsorción química en los que las moléculas adsorbidas se asocian al adsorbente de forma irreversible mediante la formación de enlaces covalentes (Rouquerol *et al.*, 2014; Bart y von Gemmingen, 2005; Perry y Green, 1997). El proceso inverso se denomina desorción.

Durante el proceso de adsorción, algún componente de la fase fluida (*adsorbible*) se acumula en el *adsorbente*, que queda cargado en *adsorbato*. Durante la desorción, el adsorbato presente en la fase condensada se transfiere de la superficie sólida a la fase fluida.

Industrialmente, la mayor parte de los procesos de adsorción se lleva a cabo haciendo uso de lechos fijos, recipientes que contienen el material adsorbente a través de los cuales se hace circular la fase fluida. Se trata de procesos cíclicos que alternan al menos dos etapas (adsorción y desorción). Durante la etapa de adsorción, el adsorbente confinado en el lecho fijo se carga en algún componente de interés de la mezcla alimentada. Durante la etapa de desorción, el adsorbato se recupera y el adsorbente queda preparado para una nueva etapa de adsorción.

En la Figura 2.6 se describe el funcionamiento de un lecho fijo en el que un determinado componente de la fase fluida, que circula a través del lecho de forma continua, se adsorbe y queda retenido en el sólido.

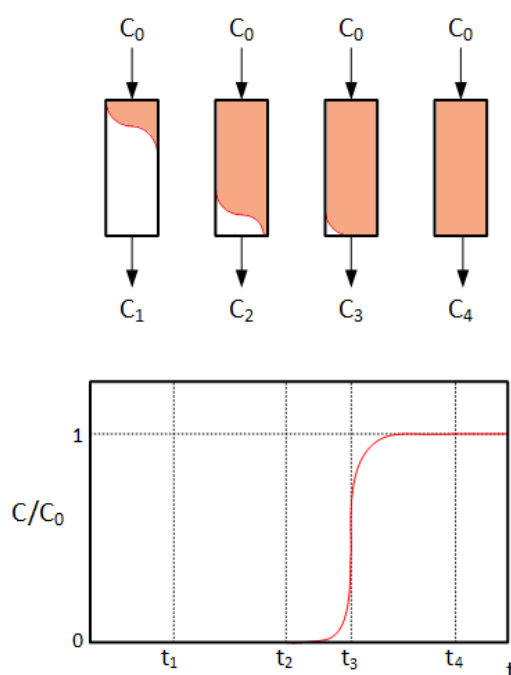


Figura 2.6. Diagrama de funcionamiento de un lecho fijo y su curva de rotura correspondiente.

La curva de rotura representa la composición de la fase líquida a la salida del lecho. Al comienzo del proceso, la transferencia de materia se produce cerca de la entrada del lecho, donde el fluido entra en contacto con el adsorbente. A medida que el fluido circula por el lecho, las primeras capas de adsorbente quedan saturadas y la zona de transferencia de materia se desplaza progresivamente de la entrada a la salida del recipiente. Inicialmente, la concentración de adsorbible en el fluido que abandona el lecho es prácticamente cero. Sin embargo, cuando la zona de transferencia de materia llega a la salida del lecho, la concentración de adsorbible en el efluente comienza a aumentar (punto de rotura), y continúa creciendo hasta alcanzar la concentración inicial (punto de saturación), indicando que todo el adsorbente está ya en equilibrio con la fase fluida y ha quedado saturado. En la aplicación práctica de las curvas de rotura, se suelen considerar los puntos de rotura y saturación como aquellos en los que la concentración de adsorbible en el efluente alcanza el 5% y el 95% de la concentración inicial, respectivamente (Barros *et al.*, 2013).

2.5. Procesos industriales de adsorción

Existen dos grandes grupos en los que se clasifican los procesos industriales de adsorción en función de su modo de operación: los sistemas cíclicos por cargas y los sistemas continuos en contracorriente.

En los sistemas cíclicos por cargas, el lecho de adsorbente se satura y se regenera de forma cíclica. Con el objetivo de maximizar la transferencia de materia entre el adsorbente y el fluido, surgió el concepto de lecho móvil (MB). Mediante la circulación en contracorriente del adsorbente, se consigue maximizar la fuerza impulsora y se logra una utilización más eficiente de la capacidad adsorbente (Ruthven, 1984). Sin embargo, los problemas técnicos que ocasiona la circulación en contracorriente del adsorbente sólido, retrasaron la aplicación de este tipo de sistemas.

La aplicación práctica del lecho móvil se conoce como lecho móvil simulado (SMB). La circulación en contracorriente se consigue simular mediante el cambio de los puntos de entrada y salida de líquido en el sistema de forma periódica (Broughton *et al.*, 1970; Johnson, 1989). Los intervalos de tiempo pueden reducirse al máximo para lograr una buena aproximación al lecho móvil real.

Otra forma de clasificar los procesos de adsorción es en función del agente (físico o químico) escogido para regenerar el adsorbente. En la Tabla 2.1 se resumen las ventajas e inconvenientes de los principales métodos de regeneración (Ruthven, 1984; Cavalcante, 2000; Seader *et al.*, 2006; Eic y Ruthven, 1988).

Tabla 2.1. Comparación de los distintos métodos de regeneración del adsorbente.

Método	Ventajas	Inconvenientes
Desorción térmica (TSA)	<ul style="list-style-type: none"> • Eficaz para especies fuertemente adsorbidas: pequeñas variaciones de temperatura provocan grandes cambios en la capacidad de adsorción • Elevada pureza del compuesto recuperado • Aplicable en fase líquida y en fase gas 	<ul style="list-style-type: none"> • Deterioro del adsorbente con la temperatura • Baja eficiencia energética derivada de las pérdidas de calor • No permite la sucesión rápida de ciclos, lo que limita la eficiencia en el uso del adsorbente • En sistemas en fase líquida es preciso tener en cuenta el elevado calor latente.
Desorción por cambio de presión (PSA)	<ul style="list-style-type: none"> • Eficaz para especies débilmente adsorbidas que requieren alta pureza • Permite la sucesión rápida de ciclos y, por tanto, un uso eficiente del adsorbente 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere presiones muy bajas • Los sistemas de presurización son menos económicos que los de calefacción
Desorción por purga con un gas inerte (no adsorbible)	<ul style="list-style-type: none"> • Operación a temperatura y presión constantes 	<ul style="list-style-type: none"> • Se requieren elevados volúmenes de gas de purga
Desorción por desplazamiento	<ul style="list-style-type: none"> • Indicada para especies fuertemente adsorbidas • Reduce el riesgo de que se den reacciones de craqueo durante la regeneración • Evita el deterioro del adsorbente por efecto de la temperatura 	<ul style="list-style-type: none"> • Se requiere una etapa adicional para separar el desorbente del producto, lo que hace que la selección del desorbente sea un factor crucial

2.5.1. Sistemas continuos en contracorriente: Fundamentos de las operaciones de lecho móvil simulado

Los sistemas de lecho móvil simulado han encontrado una gran variedad de aplicaciones comerciales en los sectores petroquímico, alimentario, bioquímico, farmacéutico, y de química fina.

La separación se realiza en fase líquida empleando un desorbente D que favorece la separación de dos componentes (A y B) de la mezcla líquida alimentada al sistema. El desorbente D se adsorbe desplazando a los componentes A y B adsorbidos en los poros del adsorbente. De este modo se obtienen dos corrientes, un extracto rico en el componente A y un refinado rico en el componente B. Ambas corrientes aparecen impurificadas en el desorbente, por lo que se requiere una etapa posterior de destilación para separarlo.

En la Figura 2.7 se representa un esquema del funcionamiento de un sistema SMB dividido en cuatro zonas, con diferentes funciones. En la Figura 2.8 se muestran los perfiles de concentración estimados de los componentes A, B y D en un sistema de estas características.

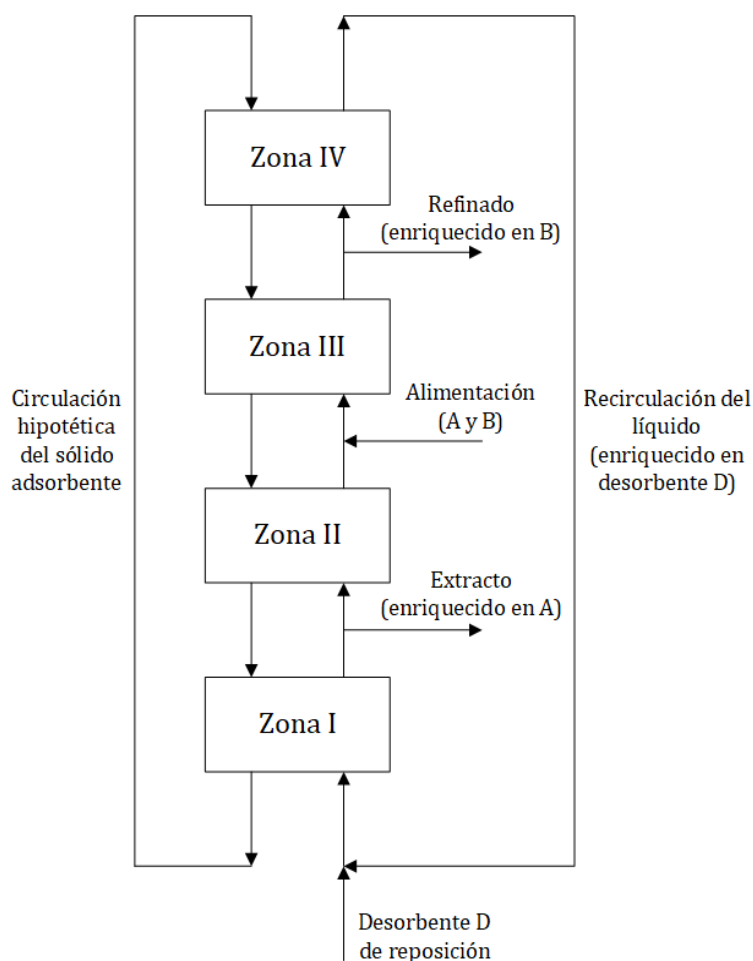


Figura 2.7. Diagrama esquemático de las zonas de funcionamiento de un sistema de lecho móvil.

Zona I. Desorción de A. El sólido que llega a esta zona está saturado en A y D, mientras que líquido que llega está compuesto mayoritariamente por D. El desorbente D desplaza al componente A, de modo que el sólido que pasa a la siguiente zona está saturado en D, y se obtiene un líquido que contiene A y D, parte del cual se extrae del sistema como extracto.

Zona II. Desorción de B. El sólido entrante tiene los tres componentes A, B y D, recibiendo un líquido compuesto por A y D. El componente B es desplazado del sólido, que queda saturado en A y D, mientras que el efluente de esta zona contiene los tres componentes A, B y D.

Zona III: Adsorción de A. El sólido que llega a esta zona tiene adsorbidos los componentes B y D. El líquido que llega es una mezcla del A, B y D, procedentes de la zona II y de la alimentación fresca (A y B). El sólido queda cargado en los componentes A, B y D. El líquido que abandona esta zona está compuesto por B y D, por lo que parte del efluente se extrae del sistema como refinado.

Zona IV: Adsorción de B. El sólido entrante únicamente contiene D adsorbido, mientras que el líquido que llega a esta sección contiene B y D. El sólido se satura en componentes B y D, y se obtiene un líquido enriquecido en el desorbente D. Dado que parte del componente D se pierde en las corrientes de extracto y refinado, este efluente ha de mezclarse con una corriente de desorbente de reposición.

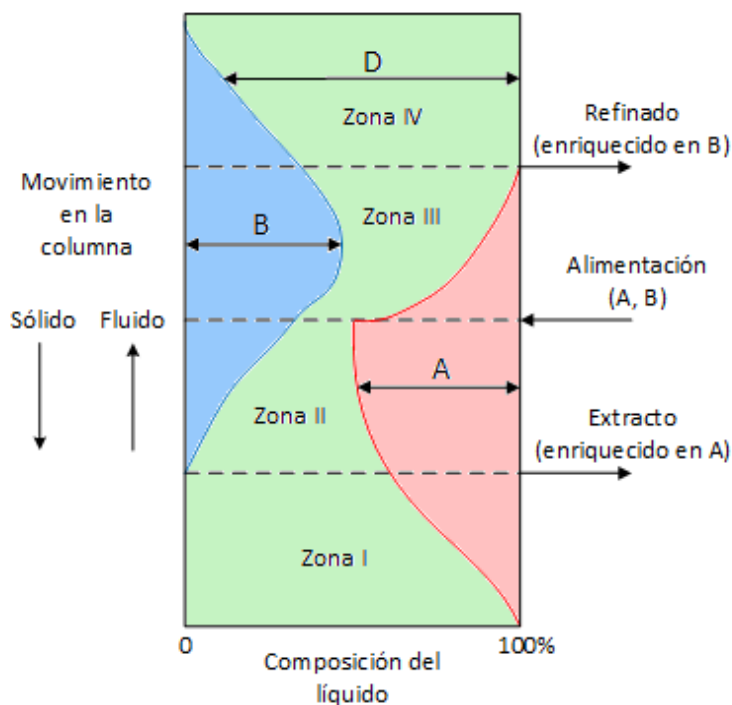


Figura 2.8. Perfiles de composición en la fase líquida en un sistema de lecho móvil

2.5.2. El proceso Molex de separación de parafinas lineales

La tecnología Sorbex fue desarrollada por Broughton y Gerhold para UOP en 1961, y constituye la primera aplicación comercial a gran escala de un proceso de separación por adsorción en continuo. Surge como una alternativa a las numerosas dificultades técnicas derivadas del movimiento en contracorriente del sólido. Este flujo en contracorriente se consigue simular mediante el cambio periódico de los puntos de entrada y salida de líquido en una cámara de adsorbente estacionario. De esta forma, mientras los perfiles de concentración avanzan en el interior del sistema, las corrientes de entrada y salida se mueven en la misma dirección.

La primera unidad comercial de la tecnología *Sorbex*, una unidad *Molex* para separar parafinas lineales (Broughton, 1968), se puso en funcionamiento en 1964. Este proceso se desarrolló inicialmente con el objetivo de separar las parafinas lineales de la gasolina para mejorar su octanaje (Raghuram y Wilcher, 1992). Debido a la reducción en la demanda de gasolinas de alto octanaje durante los años 60, el proceso *Molex* se aplicó también a la separación de parafinas lineales del queroseno para su utilización en la fabricación de detergentes.

Debido al éxito de esta tecnología, las aplicaciones del lecho móvil simulado se han multiplicado de forma progresiva. UOP desarrolló nuevas aplicaciones de la tecnología *Sorbex*, como son las unidades *Parax* para la separación de para-xileno de una mezcla de isómeros (Broughton *et al.*, 1970; Rodrigues *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2015) y las unidades *Sarex* para la recuperación de sacarosa de melazas en la producción de jarabes de maíz con alto contenido de fructosa (Gembicki *et al.*, 2002). A comienzos del siglo XXI, UOP ya había licenciado más de 130 unidades *Sorbex* a lo largo de todo el mundo (Meyers, 2004).

Durante los años 90, se logró aplicar la tecnología SMB para la separación de enantiómeros (Gattuso *et al.*, 1995, 1996, 1994; Negawa y Shoji, 1992; Ching *et al.*, 1993; Schulte y Strube, 2001), lo que aumentó el interés en este tipo de procesos. Desde entonces se han desarrollado nuevas aplicaciones en los sectores biotecnológico, farmacéutico y de química fina (Juza *et al.*, 2000; Rodrigues y Pais, 2004; Strube *et al.*, 1997; Francotte y Richert, 1997; Charton y Nicoud, 1995; Pais *et al.*, 1997; Cavoy *et al.*, 1997; Silva *et al.*, 2015).

En la Figura 2.9 se muestra el diagrama de flujo típico de una unidad *Sorbex*. La separación tiene lugar en la cámara del adsorbente, compuesta por un determinado número de lechos. Cada lecho de adsorbente cuenta con un complejo distribuidor de flujo que está conectado a una válvula rotatoria. En cada momento, únicamente cuatro de las líneas están introduciendo o extrayendo líquido del sistema. Los cambios en los puntos de entrada y salida de líquido se realizan de forma exclusiva por una válvula rotatoria, desarrollada por UOP específicamente para el proceso *Sorbex*.

Para recircular el líquido de proceso del último al primer lecho se utiliza una bomba de recirculación. El perfil de concentraciones avanza progresivamente en el interior del

sistema y a través de la bomba de recirculación. Dado que los caudales de introducción y extracción de cada corriente son distintos, cada una de las cuatro zonas presenta un caudal interno distinto. Esto hace que la bomba de recirculación tenga que trabajar a cuatro caudales distintos, en función de qué zona esté pasando en ese momento.

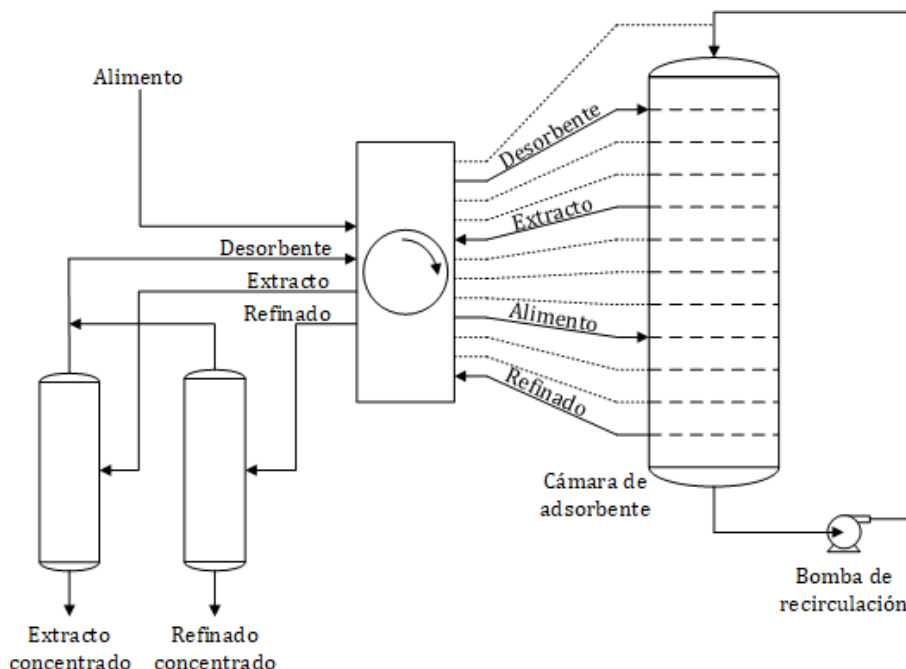


Figura 2.9. Diagrama de flujo de un proceso *Sorbex* de lecho móvil simulado.

2.5.3. Aprovechamiento del efecto de tamiz molecular en la separación de parafinas lineales

El proceso *Molex* constituye actualmente una de las aplicaciones industriales más importantes de la zeolita 5A (Ruthven y Ching, 1989). En este proceso se aprovecha el efecto de tamiz molecular de la zeolita 5A para separar las parafinas lineales de las cadenas ramificadas y los hidrocarburos cíclicos y aromáticos: el diámetro de los poros es tal que sólo permite la entrada de las moléculas lineales, rechazando las moléculas ramificadas o con ciclos (Meyers, 2004). En la Tabla 2.2 se comparan los diámetros característicos de varios compuestos orgánicos, donde puede observarse que las parafinas ramificadas, así como los hidrocarburos cíclicos y aromáticos exceden el tamaño de poro de la zeolita 5A (en torno a 4.3 Å) (Breck, 1974).

Tabla 2.2. Diámetros característicos de distintos compuestos orgánicos.

Molécula	Referencia	Diámetro característico (Å)
Metano	(Breck, 1974)	3.8
Propano	(Breck, 1974)	4.3
n-butano	(Breck, 1974)	4.3
n-hexano	(Chiang y Dixon, 1984)	4.3
n-heptano	(Gómez Cívicos, 2006)	4.3
n-tetradecano	(Gómez Cívicos, 2006)	4.3
iso-butano	(Breck, 1974)	5.0
3-metilpentano	(Sommer <i>et al.</i> , 2003)	5.0
2,3-dimetilheptano	(Gómez Cívicos, 2006)	5.6
iso-octano	(Choudhary <i>et al.</i> , 1992)	7.0
Benceno	(Breck, 1974)	5.9
1,3,5-trimetilbenceno	(Chiang y Dixon, 1984)	7.8
Ciclohexano	(Breck, 1974)	6.0

Los diámetros característicos presentados hacen referencia al diámetro de paso de la molécula cuando interacciona con el adsorbente en las bocas de poro y en el interior del sistema de canales. Se han propuesto diversas definiciones para este diámetro característico (Sing y Williams, 2004). El diámetro cinético, calculado a partir del potencial de Lennard-Jones es una de las definiciones más aceptadas (Breck, 1974). Esta aproximación es válida para moléculas de pequeño tamaño, asimilables a puntos de masa finita que interaccionan entre sí. Los valores presentados para moléculas como el metano y el benceno se derivan de este enfoque. Para moléculas de mayor tamaño es más apropiado utilizar el diámetro crítico, definido como el cilindro de menor tamaño capaz de contener a la molécula estudiada en su conformación de mayor estabilidad (Breck, 1974; Ruthven, 1984). Se ha utilizado esta definición para moléculas más complejas, como las n-parafinas, que presentan el mismo diámetro crítico independientemente de su longitud de cadena.

Debe considerarse que las moléculas con un tamaño superior al tamaño de poro del adsorbente pueden adsorberse en la superficie de los cristales de la zeolita y en los macroporos y mesoporos del material aglomerante. No obstante, la elevada porosidad de las estructuras zeolíticas hace que su superficie externa sea despreciable en comparación con su superficie interna, de modo que esta capacidad de adsorción es muy baja en comparación con la producida en el interior de los cristales.

2.6. Objeto y alcance de la presente investigación

Se ha puesto de manifiesto la importancia que el proceso *Molex* tiene actualmente en la producción de parafinas lineales, empleadas principalmente en la fabricación de LAS. Este surfactante presenta unas propiedades físico-químicas excelentes y se trata así mismo de un compuesto altamente biodegradable, por lo que se utiliza ampliamente en la formulación de detergentes.

Los objetivos generales de este trabajo son el estudio de la adsorción de parafinas lineales en fase líquida sobre tamices moleculares y la optimización del proceso *Molex* de separación de parafinas lineales, mediante su modelado y simulación.

Los objetivos específicos que se persiguen son:

- El estudio comparativo de una serie de tamices moleculares comerciales susceptibles de ser empleados como adsorbente para la separación de parafinas lineales en fase líquida. Con este objetivo se realizará la caracterización físico-química de los mismos y se llevarán a cabo estudios para determinar su capacidad de adsorción de parafinas lineales (capacidad total y selectividad) y su resistencia a la desactivación.
- La obtención de las isotermas de adsorción de parafinas lineales puras en fase líquida sobre zeolita 5A. Las parafinas lineales estudiadas son n-C₁₀, n-C₁₂, n-C₁₄, n-C₁₆ y n-C₁₈, por encontrarse en el intervalo de longitudes de cadena que habitualmente aparecen en las corrientes de queroseno de refinería, y n-C₅, debido a su empleo como desorbente en los procesos comerciales de separación de parafinas lineales (Shermann, 2000; Bieser, 1977).
- La obtención de la isoterma de adsorción multicomponente de mezclas de parafinas lineales en fase líquida sobre zeolita 5A. Se han estudiado dos tipos de mezclas ternarias. La primera, compuesta por n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄, como mezcla representativa de las parafinas lineales con mayor concentración en las corrientes de queroseno de refinería. La segunda mezcla incluye las mismas parafinas y, adicionalmente, n-C₅, con el objetivo de tener en cuenta el efecto de las concentraciones residuales de desorbente que están presentes en la zona de adsorción de parafinas.
- El desarrollo de un modelo de adsorción en lecho fijo y su aplicación al proceso *Molex* de separación de parafinas lineales.
- La obtención de los parámetros cinéticos de la adsorción en fase líquida de las parafinas lineales mediante la simulación de las curvas de rotura experimentales.
- La validación del modelo desarrollado mediante la simulación de unidades SMB comerciales para la separación de parafinas lineales.
- La aplicación del modelo desarrollado para la optimización de una unidad *Molex* real para la separación de parafinas lineales mediante la propuesta de nuevos valores de algunas variables de operación que permitan lograr una mejora del proceso.

3. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

La totalidad de los experimentos de adsorción/desorción presentados en este trabajo se han llevado a cabo en una instalación de lecho fijo diseñada bajo las siguientes premisas (Díaz, 1990):

- Posibilidad de operar a altas presiones para asegurar que los hidrocarburos empleados se mantienen en fase líquida a la temperatura de operación.
- Posibilidad de cambiar la mezcla de alimentación manteniendo las condiciones de presión y temperatura del sistema.
- Capacidad de alimentar un gas inerte durante largos periodos de tiempo para realizar la activación de la zeolita.
- Control automático de las variables de presión y temperatura, lo que permite la realización de experimentos de larga duración.
- Minimización de los volúmenes muertos de la instalación con el objetivo de reducir en la medida de lo posible la distorsión de los resultados experimentales.
- Análisis de las muestras en discontinuo, puesto que el tiempo de análisis es superior al tiempo transcurrido entre la toma de muestras consecutivas.

Todos los depósitos y conducciones de la instalación están fabricados en acero inoxidable AISI 316. La instalación consta de tres partes diferenciadas:

- Sistema de alimentación de mezclas líquidas y gas de purga.
- Lecho fijo de adsorción/desorción y sistema de calefacción.
- Sistema de análisis.

Cabe destacar que, durante la realización de este trabajo, se modificó ligeramente la instalación con el objetivo de reducir aún más el volumen muerto de la misma y disminuir el efecto de la dispersión axial. La configuración A aparece representada en la Figura 3.1. Las diferencias con respecto a la configuración B se limitan a la bomba de impulsión de líquidos, la longitud de conducciones y a la cantidad de válvulas empleadas.

3.1. Sistema de alimentación de mezclas líquidas y gas de purga

El sistema de alimentación de mezclas líquidas consta de los siguientes elementos:

- Tres depósitos de almacenamiento para las mezclas de hidrocarburos (1, 2 y 3) con un diámetro de 17 cm, igual a su altura. Estos depósitos se conectan al sistema de bombeo mediante válvulas de tres vías (4 y 5). El depósito de lavado (3) se conecta también con la salida del lecho mediante una válvula de tres vías (8), que se emplea para el llenado del lecho. En la configuración B, se utilizan únicamente dos depósitos de almacenamiento (1 y 2), de modo que se prescinde de una de las válvulas de tres vías (5) y de la conexión del depósito de lavado (3) con la salida del lecho.
- Una bomba dosificadora de pistón DOSAPRO MILTON ROY (6). Este modelo es capaz de bombear con una contrapresión de 300 bar y provee un caudal máximo de 0.5 L/h. Dispone de dos cabezales que permiten el bombeo simultáneo de dos mezclas distintas. A la salida de la bomba se dispone de una válvula de seguridad (7) tarada a 40 bar y de un indicador de presión (9). En la configuración B de la instalación, la bomba que se emplea es de doble pistón modelo Agilent 1260 Infinity, que proporciona un caudal máximo de 10 mL/min y puede operar a presiones de hasta 600 bar.

El sistema de alimentación del gas de purga consiste en una línea auxiliar que conecta la instalación con una botella a presión de N₂, tras la cual se dispone de una electroválvula todo/nada (12), una válvula antirretorno (13) y un indicador de presión (10).

La instalación consta de otra línea auxiliar, situada tras una válvula de corte general (11), que consiste en una conducción que conecta la instalación a una bomba de vacío atravesando dos válvulas (14 y 15). Para aplicar vacío se emplea una bomba TELSTAR S4/30, con un caudal nominal de 4 m³/h, capaz de alcanzar una presión de 30 mbar.

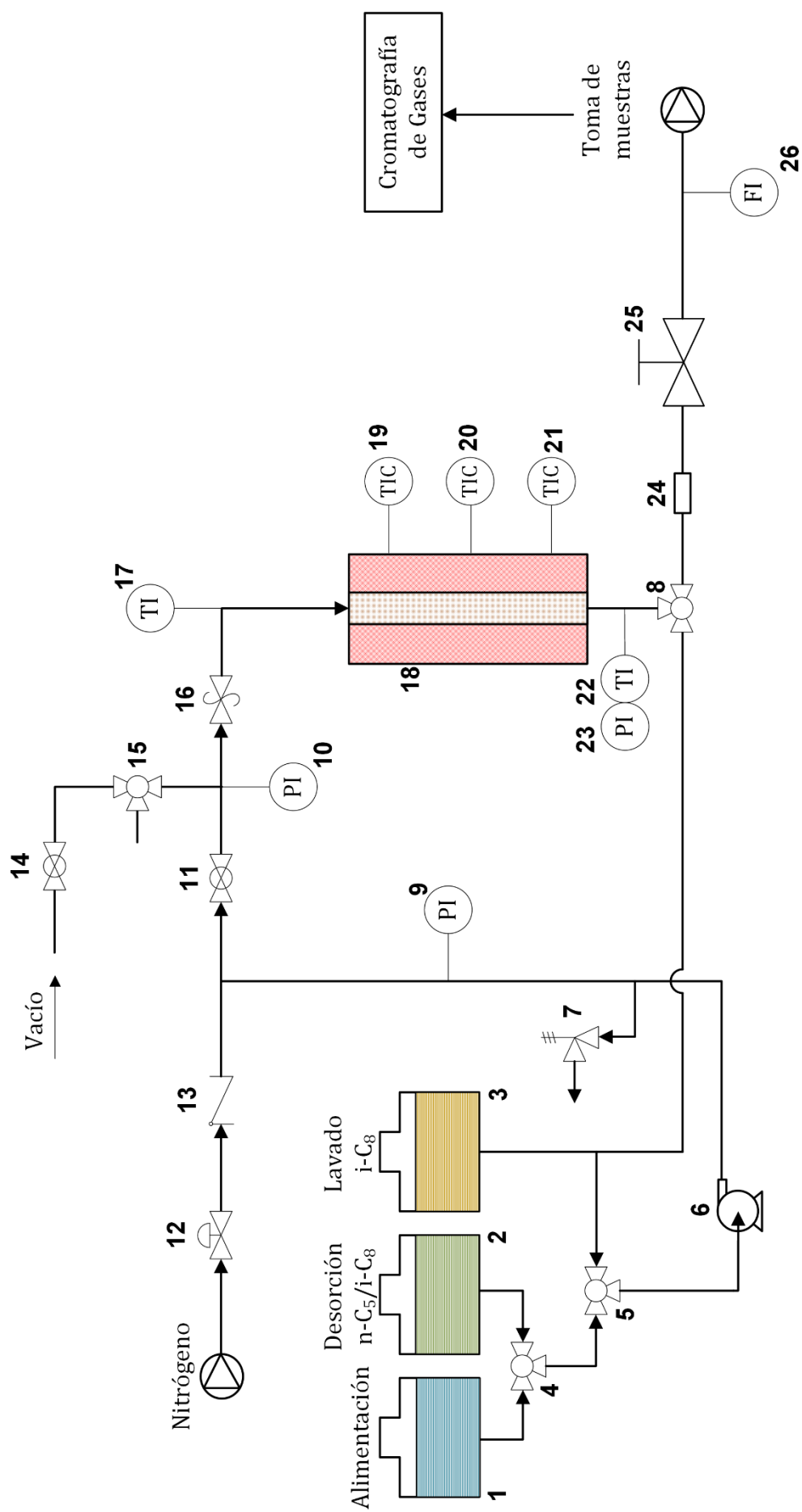


Figura 3.1. Diagrama de la instalación experimental de lecho fijo (configuración A)

3.2. Lecho fijo de adsorción/desorción y sistema de calefacción

La parte de la instalación correspondiente al lecho de adsorción/desorción está formada por los siguientes elementos:

- Una conducción de alimentación en la que se encuentran un sensor de presión (16), que actúa deteniendo la bomba cuando se sobrepasa una presión de 40 bar, y un termopar (17), que mide la temperatura en el punto de entrada en el lecho fijo.
- El lecho fijo de adsorción/desorción (18), detallado en la Figura 3.2. El lecho está constituido por una columna de flujo descendente de 40 cm de longitud y 0.70 cm de diámetro construido en acero inoxidable AISI 316. La alimentación circula, antes de entrar al lecho, por un doble serpentín que recorre en espiral la superficie externa de la columna en sentido descendente y ascendente, respectivamente. Este doble serpentín cumple la función de precalentar el líquido de alimentación antes de que este entre en contacto con el sólido adsorbente. El lecho se sitúa en el interior de un horno eléctrico cilíndrico de acero refractario con tres zonas de calefacción (precalefacción, adsorción y descarga). La temperatura de cada una de estas zonas está regulada por un controlador tipo PID (19, 20 y 21). La potencia máxima instalada es de 1400 watios para la zona de precalefacción y de 1500 watios en las zonas de adsorción y descarga, y se suministra mediante resistencia de cartucho (4x350 W, 6x250 W y 6x250 W, respectivamente). Los controladores de temperatura actúan cerrando y abriendo un circuito de corriente alterna (220V). Esta configuración está diseñada para corregir los gradientes de temperatura longitudinales que aparecen en el lecho de adsorción.
- Una conducción de descarga del lecho en la que se inserta un termopar (22) que mide la temperatura a la salida de la columna. Esta señal está conectada a un relé de seguridad que detiene el paso de corriente a los hornos si la temperatura es demasiado alta. En esta conducción se mide también la presión mediante un indicador (23). La corriente de salida del lecho pasa entonces por un filtro cerámico (24) para retener sólidos arrastrados. Finalmente, la conducción llega a una válvula de asiento (25) Veriflo de acero 316L (BPR) de accionamiento manual capaz de soportar presiones de hasta 138 barg. La regulación de su grado de apertura permite la selección de la presión requerida en el interior de la instalación para la realización de los experimentos.
- La salida de la válvula BPR se conecta con un colector de muestras Agilent 1260 Infinity que permite la toma de muestras de forma programada.



Figura 3.2. Fotografía del lecho fijo de adsorción/desorción y el horno de calefacción.

Todas las conducciones de esta parte de la instalación son de 1/8". Todos los indicadores de presión de la instalación son transductores de presión modelo Drucksensor RS1, con sensores de tipo resistivo. Los termopares utilizados son de Chromel-Alumel (tipo K).

El funcionamiento de la instalación se controla desde un ordenador, utilizando el programa LabView, que permite la secuenciación de etapas, así como el control y registro de las variables de presión y temperatura en los distintos puntos de medición. El panel de control de la instalación se muestra en la Figura 3.3.

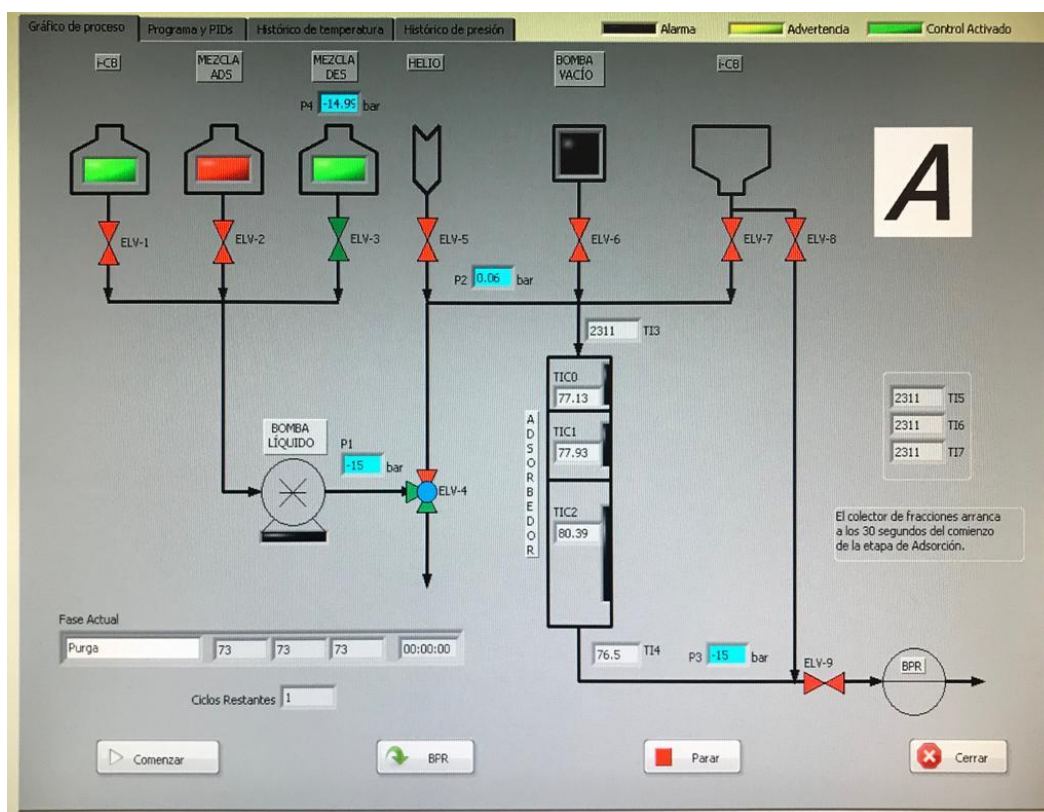


Figura 3.3. Panel de control de la instalación.

3.3. Sistema de análisis

El análisis de muestras se realiza en un cromatógrafo de gases (GC) Agilent Technologies modelo 7890A que cuenta con un detector de ionización de llama (FID). El cromatógrafo está provisto de un brazo automático de muestreo Agilent Technologies 7693 Autosampler, capaz de inyectar de forma programada hasta 150 muestras consecutivas. La columna cromatográfica empleada tiene un diámetro de 0.25 μm y una longitud de 60 m, y la fase estacionaria está compuesta por fenilo/dimetilpolisiloxano (5/95%).

La temperatura se programa para realizar una rampa entre 115°C y 300°C, que favorece la separación de los componentes más ligeros a bajas temperaturas mientras se reduce el tiempo de retención de los componentes más pesados gracias al aumento de temperatura.

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

4.1. Materiales

4.1.1. Mezclas líquidas

Para la realización de los experimentos de adsorción se han preparado diferentes mezclas sintéticas, para las cuales se han empleado tanto reactivos puros como mezclas complejas procedentes de una planta industrial.

I) Reactivos puros

Los reactivos empleados en la preparación de estas mezclas se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Reactivos puros empleados en la elaboración de mezclas

Compuesto	Utilización	Suministrador	Pureza	$\rho_{25^{\circ}\text{C}}$ (kg/m ³)	$\rho_{175^{\circ}\text{C}}$ (kg/m ³)
Isooctano (i-C ₈)	Disolvente	CEPSA Química	99%	690	560.0
1,3,5-trimetilbenceno (TMB)	Trazador	Sigma-Aldrich	99%	862	724.1
Etilbenceno (ETB)	Trazador	Sigma-Aldrich	99%	867	-
n-Pentano (n-C ₅)	Adsorbible/ Desorbente	CEPSA Química	99%	630	400.3
n-Decano (n-C ₁₀)	Adsorbible	CEPSA Química	99%	728	602.2
n-Dodecano (n-C ₁₂)	Adsorbible	Sigma-Aldrich	99%	746	630.6
n-Tetradecano (n-C ₁₄)	Adsorbible	CEPSA Química	99%	759	649.9
n-Hexadecano (n-C ₁₆)	Adsorbible	Sigma-Aldrich	99%	769	665.2
n-Octadecano (n-C ₁₈)	Adsorbible	Aldrich	99%	776	675.8
1-Dodeceno	Desactivante	Aldrich	95%	758	-
Ciclohexeno	Desactivante	Aldrich	99%	811	-
Benzotiofeno	Desactivante	Aldrich	99%	1149	-
Dodecanal	Desactivante	Sigma-Aldrich	95%	831	-
1-Dodecanotiol	Desactivante	Aldrich	98%	845	-

Las densidades a 25°C se han tomado de (Perry y Green, 1997), mientras que las densidades en las condiciones de operación del proceso necesarias para el diseño y modelado se han calculado usando el software AspenPlus®.

El disolvente elegido es el isooctano, puesto que es el compuesto utilizado para tal fin en procesos comerciales de separación de parafinas lineales (Bieser, 1977). Del mismo modo, en los procesos industriales, la desorción de las parafinas lineales se lleva a cabo introduciendo una corriente de n-pentano (Broughton, 1968; Bieser, 1977), por lo que se ha escogido este compuesto para la elaboración de las mezclas de desorción.

Como trazadores se han utilizado 1,3,5-trimetilbenceno (TMB) y etilbenceno (ETB), dado que ambos compuestos presentan un tamaño molecular tal que impide su entrada a los canales de los tamices 5A y presentan una polaridad prácticamente nula, por lo que su adsorción en los mesoporos del aglomerante es despreciable (Giles *et al.*, 1960).

Las n-parafinas n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂, n-C₁₄, n-C₁₆ y n-C₁₈ se han empleado como adsorbibles en la preparación de distintas mezclas. Por una parte, se han utilizado en la caracterización de los adsorbentes, y por otra, se han empleado en el modelado del proceso para la obtención de parámetros cinéticos y termodinámicos.

Se han realizado distintos estudios de desactivación utilizando reactivos modelo representativos de algunas familias de compuestos que suelen aparecer en las corrientes de hidrocarburos utilizadas como alimentación del proceso *Molex* y que son susceptibles de causar desactivación de los tamices. De este modo, se han escogido una olefina (1-dodeceno), una cicloolefina (ciclohexeno), un compuesto de azufre en el intervalo de ebullición del queroseno (benzotiofeno), un compuesto carbonílico (dodecanal) y un mercaptano (1-dodecanotiol).

II) Mezclas complejas

Para la realización de algunos experimentos se han utilizado dos mezclas reales de planta industrial suministradas por CEPESA Química. En la Figura 4.1 se muestra la distribución de parafinas lineales de ambas mezclas. Se puede observar que las distribuciones de ambas mezclas están centradas en torno a las n-parafinas n-C₁₀-n-C₁₄. La mezcla extracto (Ex) constituye el extracto de la unidad *Molex*, de modo que las parafinas lineales constituyen la totalidad de su composición. La mezcla QP es un queroseno de planta alimentado al proceso *Molex*, con una concentración total de parafinas lineales del 27.03%.

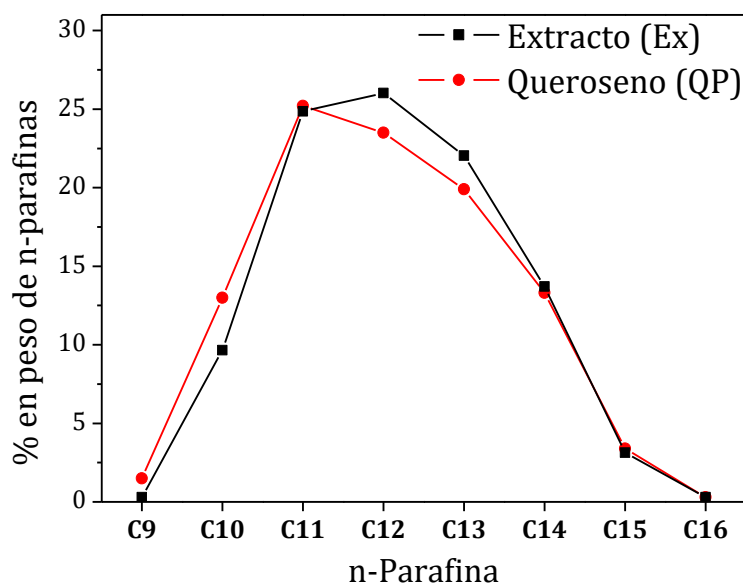


Figura 4.1. Distribución de parafinas lineales del extracto (Ex) y el queroseno de planta (QP)

III) Mezclas sintetizadas

En función del tipo de experimento realizado, se han empleado diversas mezclas sintéticas utilizando los reactivos puros y las mezclas complejas presentados en los apartados anteriores. La Tabla 4.2 recoge la composición de las mezclas sintetizadas para su uso en los experimentos de caracterización y desactivación. Todas las disoluciones utilizan isooctano como disolvente.

En la mezcla A se utilizan las n-parafinas n-C₁₀, n-C₁₄ y n-C₁₆ como adsorbibles representativos, utilizando 1,3,5-trimetilbenceno como trazador.

Las mezclas B, C y D se utilizan en los ensayos de estabilidad y desactivación. Utilizan las mismas n-parafinas adsorbibles que la mezcla A, pero el trazador utilizado en este caso es el etilbenceno y se incluyen concentraciones determinadas de 1-dodeceno, ciclohexeno y benzotiofeno como agentes causantes de desactivación.

Las mezclas E y F están preparadas a partir del extracto y el queroseno de planta. Ambas están diluidas en isooctano, hasta una concentración total de n-parafinas de 2.1% en el caso del extracto y del 2.8% en el caso del queroseno de planta.

La mezcla G constituye la mezcla de desorción, en la composición en la que se utiliza en un proceso comercial de separación de parafinas lineales (Bieser, 1977).

Tabla 4.2. Composición de las mezclas empleadas en los experimentos del estudio comparativo y del estudio de desactivación de tamices moleculares (% en peso)

Componente	Mezcla sintetizada						
	A	B	C	D	E	F	G
1,3,5-Trimetilbenceno (TMB)	0.5	-	-	-	-	-	-
Etilbenceno (ETB)	-	2	2	2	-	-	-
n-Pentano (n-C ₅)	-	-	-	-	-	-	60
n-Decano (n-C ₁₀)	0.7	2	0.7	0.7	-	-	-
n-Tetradecano (n-C ₁₄)	0.7	-	0.7	0.7	-	-	-
n-Hexadecano (n-C ₁₆)	0.7	-	0.7	0.7	-	-	-
1-Dodeceno	-	0.01	0.01	0.05	-	-	-
Ciclohexeno	-	0.27	0.27	0.81	-	-	-
Benzotiofeno	-	-	0.002	0.01	-	-	-
Extracto (Ex)	-	-	-	-	2.1	-	-
Queroseno de planta (QP)	-	-	-	-	-	10.5	-
Isooctano (i-C ₈)	(hasta cerrar balance)						

Las mezclas sintetizadas para llevar a cabo los experimentos destinados a la obtención de las isothermas y los parámetros cinéticos de adsorción de n-parafinas en fase líquida sobre zeolita 5A (experimentos de modelado) responden a la siguiente composición genérica (Tabla 4.3):

Tabla 4.3. Composición de las mezclas empleadas en los experimentos de modelado.

Componente	Concentración (% en peso)
1,3,5-Trimetilbenceno (TMB)	0.5
n-Parafina (s)	0.1-10
Isooctano (i-C ₈)	(hasta cerrar balance)

El disolvente utilizado es isooctano y se emplea 1,3,5-trimetilbenceno como trazador. Las parafinas incluidas en estas mezclas son n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂, n-C₁₄, n-C₁₆, n-C₁₈ bien puras, o bien formando mezclas ternarias o cuaternarias en diferentes proporciones.

4.1.2. Adsorbentes

A lo largo de la investigación se han empleado seis tamices moleculares comerciales, a los que se hará referencia como ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c, ADS-2, ADS-3 y ADS-4. Todos ellos están constituidos por zeolita 5A aglomerada. Los tamices ADS-1a, ADS-1b y ADS-1c responden a tres lotes distintos del mismo adsorbente comercial.

Los adsorbentes ADS-3 y ADS-4 presentan un tamaño de partícula superior a los tamices ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c y ADS-2, cuyo diámetro medio es de 1 mm. Por esta razón, los materiales ADS-3 y ADS-4 se sometieron a molienda y tamizado. Para ello se empleó un mortero cerámico para la reducción del tamaño de partícula y el producto sólido resultante se tamizó usando dos tamices de luz 1.68 mm y 0.589 mm.

Los experimentos del estudio comparativo de tamices moleculares se han realizado utilizando los adsorbentes ADS-1a, ADS-2, ADS-3 y ADS-4; los ensayos de desactivación con los adsorbentes ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c y ADS-2; y el modelado del proceso con el tamiz ADS-1b.

4.1.3. Gases

Los gases utilizados en la realización de los experimentos y durante los análisis cromatográficos se recogen en la Tabla 4.4:

Tabla 4.4. Gases utilizados en el transcurso de la investigación.

Gas	Utilización	Suministrador	Pureza
Nitrógeno	Activación del adsorbente y secado del lecho	Praxair	3X (>99.999%)
Helio	Gas portador cromatográfico	Praxair	3X (>99.999%)
Hidrógeno	Gas de cromatografía	Praxair	3X (>99.999%)
Aire	Gas de cromatografía	Praxair	1X (20-22% O ₂)

4.2. Técnicas de caracterización

4.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se ha empleado para estudiar la cristalinidad de los tamices moleculares empleados, así como la estabilidad térmica de su estructura cristalina. Los análisis se llevaron a cabo en el C.A.I. de Difracción de Rayos X de la UCM, en un difractómetro de polvo Philips modelo X'Pert PRO MPD con cámara de alta temperatura Anton Paar HTK1200. El equipo está provisto de un contador de centelleo y cristal analizador de NaF. Las medidas se llevaron a cabo utilizando la radiación $K\alpha_1$ del Cu, pasando por un filtro de Ni. El tamaño de paso seleccionado es de 0.0167° , con un tiempo de conteo por paso de 50.2s, y el intervalo de ángulo barrido (2θ) fue de $5-50^\circ$.

La cámara de alta temperatura ha permitido estudiar la variación de la cristalinidad de los sólidos por efecto de la variación de la temperatura. En la Figura 4.2 se muestra el programa de temperaturas utilizado en los análisis de DRX de los tamices moleculares.

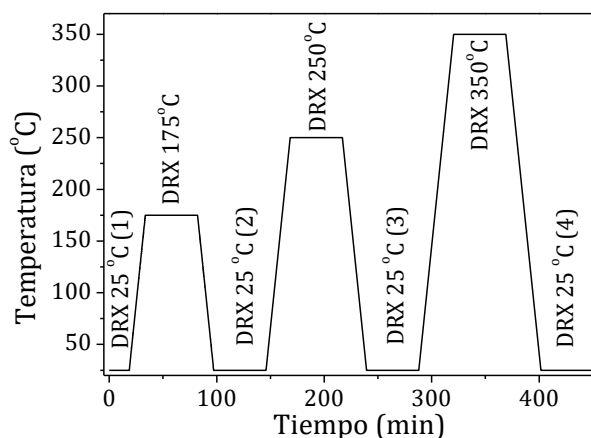


Figura 4.2. Programa de temperaturas utilizado en los análisis DRX de los tamices moleculares.

4.2.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Los análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) se han llevado a cabo en el C.A.I. de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid. Mediante esta técnica se ha determinado la composición elemental de los tamices moleculares estudiados, lo que ha permitido conocer su relación Si/Al, así como estimar el grado de intercambio catiónico al que fueron sometidos una vez sintetizados. El equipo empleado es un espectrómetro de rayos X de longitud de onda dispersiva Axios de PANalytical. Los análisis se han realizado a vacío, empleando pastillas de 10 mm.

4.2.3. Porosimetría de mercurio

La densidad de partícula, la porosidad y los volúmenes de macro y mesoporos de los tamices estudiados se han determinado mediante porosimetría de mercurio. Los ensayos se realizaron en un porosímetro Thermo Finnigan modelo PASCAL en dos etapas:

- Equipo de baja presión (PASCAL 140, $P_{max} = 4 \cdot 10^2 \text{ kPa}$). Se han determinado la densidad de partícula y la distribución de tamaños de macroporos.
- Equipo de alta presión (PASCAL 440, $P_{max} = 4 \cdot 10^5 \text{ kPa}$). Se ha determinado la distribución de tamaños de mesoporos.

4.2.4. Adsorción de N_2 a -196°C (isoterma BET)

La superficie específica de los materiales adsorbentes empleados en la investigación se ha analizado mediante la isoterma de adsorción de nitrógeno (N_2) a -196°C en un equipo Micromeritics ASAP-2020. El cálculo de la superficie se realiza mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer *et al.*, 1938), basado en el número de moléculas de nitrógeno que pueden adsorberse en una monocapa. La ecuación BET se suele aplicar en su forma lineal:

$$\frac{p}{n^a \cdot (p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(K - 1)}{n_m^a \cdot C} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (4.1)$$

donde n^a es la cantidad de moléculas de N_2 adsorbidas a la presión relativa p/p^0 , n_m^a es la cantidad de moléculas que conforman la monocapa, y K es una constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida.

Conociendo el área media que ocupa una molécula de adsorbato sobre la superficie del sólido se puede estimar la superficie del adsorbente. En el caso del N_2 , el área media es de 0.162 nm^2 . El volumen de micro y mesoporos se ha determinado utilizando el método t-plot (Gregg y Sing, 1997) a partir del volumen de N_2 adsorbido.

4.2.5. Análisis termogravimétrico (TG)

Las curvas de pérdida de peso con la temperatura (curvas TG) de las muestras sólidas se han obtenido por análisis termogravimétrico en una termobalanza Perkin Elmer STA 6000 (Simultaneous Thermal Analyzer). Los ensayos se realizaron en atmósfera inerte (N_2) con una rampa de temperaturas programada. El caudal de N_2 empleado es de 50 mL/min y la temperatura se ha variado desde temperatura ambiente hasta 700°C a razón de 5°C/min .

4.3. Procedimiento experimental

Durante el desarrollo de esta investigación se han realizado distintos tipos de experimentos. Sin embargo, todos ellos responden a una preparación y un procedimiento común, que se detalla en el próximo apartado. Más adelante, se especifican las particularidades de cada tipo de experimento.

4.3.1. Etapas de un experimento completo

Los experimentos de adsorción/desorción en la instalación de lecho fijo en la configuración A se llevan a cabo siguiendo las siguientes etapas:

a) Carga del adsorbente

En función de la densidad del adsorbente utilizado, se pesa una masa definida para ocupar algo menos de los 28 cm³ de volumen interno de la columna. El tamiz se introduce en el lecho fijo, rellenando los extremos del mismo con lana de vidrio para minimizar las pérdidas de material por arrastre.

b) Activación del adsorbente

Antes de cada experimento, el lecho de adsorbente se somete a una desgasificación para eliminar los gases y el agua que puedan encontrarse adsorbidos. Para ello, se utiliza una corriente de nitrógeno a elevada temperatura que se hace circular a través del lecho durante 14 horas. Se han utilizado dos temperaturas de activación distintas (175 °C y 350 °C) para estudiar el efecto de esta variable sobre el proceso de adsorción.

c) Aplicación de vacío

Se aísla la zona del lecho comprendida entre el BPR (25) y la válvula de entrada (10) y se aplica vacío durante 1.5 horas con el fin de eliminar los restos de nitrógeno del lecho y de los poros de la zeolita y facilitar el posterior llenado con el disolvente puro (isooctano).

d) Llenado con el disolvente

La válvula (8) cambia de posición para conectar el depósito de isooctano con el lecho, y se produce el llenado del mismo en sentido ascendente durante treinta minutos.

e) Acondicionamiento

Las válvulas de tres vías (4 y 5) se disponen para conectar la mezcla deseada con el lecho para su alimentación por la parte superior. En función del tipo de experimento, la mezcla alimentada en el acondicionamiento puede ser isooctano puro o la mezcla de desorción. Se conecta la bomba (6) y se fija el caudal deseado. El caudal se mide utilizando una probeta y un cronómetro a la salida de la instalación. A continuación, se cierra progresivamente el BPR (25) hasta alcanzar una presión en el lecho superior a 21 barg que asegure el mantenimiento de fase líquida. Durante esta etapa se calienta el lecho hasta la temperatura del experimento (175 °C). La duración de esta etapa es de treinta minutos, en los que ya se ha alcanzado el estado estacionario.

f) Etapa de adsorción

Las válvulas de tres vías (4 y 5) cambian de posición para conectar el depósito de la mezcla de adsorción con el lecho. Durante esta etapa se produce la adsorción de algún componente de la mezcla alimentada, por lo que se considera el comienzo del ensayo y se inicia la toma de muestras a la salida del lecho. Si el experimento es de adsorción hasta saturación, esta etapa se prolonga hasta que la composición del efluente sea igual a la del líquido alimentado. Si el experimento es de adsorción hasta rotura, esta etapa se interrumpe al alcanzar el tiempo de rotura del adsorbible alimentado.

g) Etapa de lavado

Las válvulas (4 y 5) se disponen para alimentar al lecho isooctano puro durante 20 minutos, con el objetivo de arrastrar los restos de la disolución de alimentación de los intersticios del lecho y los macroporos del tamiz, así como de las conducciones de la instalación.

h) Etapa de desorción

Se cambia la alimentación del lecho para introducir la mezcla de desorción por cambio de posición de las válvulas de tres vías (4 y 5). Durante esta etapa, se produce la adsorción del n-C₅ de la mezcla de desorción, que desplaza a los adsorbatos retenidos en la etapa de adsorción, que aparecen en el efluente de salida. Esta etapa concluye cuando se dejan de detectar adsorbatos en la corriente de salida. Si se trata de un experimento cíclico, a continuación, comienza una nueva etapa de adsorción, repitiendo las etapas de adsorción, lavado y desorción tantas veces como se haya programado.

i) Secado

Una vez finalizado el experimento, se desconecta la bomba y se despresuriza el lecho hasta presión atmosférica abriendo la válvula BPR (25). Se hace circular entonces una corriente de nitrógeno a 300 °C durante tres horas para el secado de la instalación. Finalmente, se deja enfriar el lecho y se retira el adsorbente utilizado.

La toma de muestras se realiza de forma programada a la salida del lecho durante las etapas de adsorción, lavado y desorción a tiempos definidos en función del tipo de experimento.

La configuración B de la instalación prescinde de la línea de vacío, así como de la línea de alimentación con disolvente por la parte inferior del lecho, por lo que, en los experimentos realizados en esta configuración, no se realizan las etapas de aplicación de vacío (c) y llenado con el disolvente (d). El llenado con el disolvente se realiza durante la etapa de acondicionamiento, que se lleva a cabo con una duración superior para asegurar que el disolvente ha desplazado completamente al gas.

4.3.2. Tipos de experimentos realizados

Los distintos tipos de experimentos realizados pueden agruparse, según su objetivo, en:

- Experimentos para la caracterización de tamices moleculares.
- Experimentos para el estudio de la desactivación de tamices moleculares.
- Experimentos para el modelado del proceso *Molex*.

I) Experimentos para el estudio comparativo de tamices moleculares

Esta serie de experimentos tiene por objetivo el análisis comparativo de los tamices moleculares ADS-1a, ADS-2, ADS-3 y ADS-4. Para ello, se estudian parámetros como la capacidad de adsorción de parafinas lineales, su velocidad de desorción y la resistencia de los tamices a la desactivación en las condiciones de operación. Se han realizado experimentos con mezclas de compuestos puros y con mezclas reales. Todos los ensayos se han realizado por duplicado aplicando temperaturas de activación distintas (175 °C y 350 °C) para estudiar el efecto de esta variable, y se han llevado a cabo en la configuración A de la instalación experimental utilizando un caudal de 6 mL/min. El acondicionamiento del lecho se realiza con la mezcla de desorción (mezcla G), para simular el estado previo en el que se encontraría el lecho en un proceso real. Los tipos de experimentos realizados se recogen en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Tipos de experimentos para la caracterización de tamices moleculares

Tipo de experimento	Mezcla de alimentación	Desorción	Tiempo de ciclo (Ads.-Lav.-Des.) (min)	Número de ciclos
Saturación (C1)	Mezcla A	-	70 – 0 – 0	1
Rotura y desorción (C2)	Mezcla A	Mezcla G	9 – 20 – 80	1
Estabilidad (C3)	Mezcla B	Desorción térmica con N ₂	70 – 0 – 960*	5*
Saturación con extracto (C4)	Mezcla E	-	70 – 0 – 0	1
Cíclico con extracto (C5)	Mezcla E	Mezcla G	9 – 9 – 27	3
Cíclico con queroseno (C6)	Mezcla F	Mezcla G	9 – 9 – 27	3

*Los experimentos de estabilidad se realizan a lo largo de una semana. La programación de las etapas del experimento es equivalente a los experimentos a saturación (C1 y C4), pero en lugar de proceder al secado del lecho y a la sustitución del adsorbente al término de la adsorción se realiza una desorción térmica con N₂ durante 16 horas. La temperatura utilizada para la desorción térmica es la misma que se emplea para la activación del adsorbente al comienzo del experimento.

II) Experimentos para el estudio de la desactivación de tamices moleculares

El objetivo de esta serie de experimentos es el estudio de los factores que afectan a la desactivación de los tamices moleculares 5A y comparar las distintas propiedades respecto a la desactivación de los distintos lotes del tamiz ADS-1 (ADS-1a, ADS-1b y ADS-1c) y de ADS-2, puesto que estos tamices son los que mejores propiedades presentaron, a la luz de los experimentos del estudio comparativo de tamices moleculares.

Todos los experimentos de desactivación emplean ciclos de Adsorción – Lavado – Desorción de 9 – 9 – 27 minutos. Se ha utilizado la mezcla G para la desorción y un caudal de 6 mL/min en todos los experimentos. Se han realizado en la configuración A de la instalación experimental. El lecho se ha acondicionado con la mezcla de desorción (mezcla G) en todos los casos. Los distintos tipos de experimentos realizados se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Tipos de experimentos realizados para el estudio de la desactivación de tamices moleculares

Tipo de experimento	Adsorbentes estudiados	Temperatura de activación (°C)	Mezcla de alimentación	Número de ciclos
Cíclico con queroseno (D1)	ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c, ADS-2	175	Mezcla F	9
Optimización de la mezcla de desactivación (D2)	ADS-1c	175	Mezcla C ^a	9
Cíclico con mezcla de desactivación optimizada (D3)	ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c, ADS-2	175	Mezcla D	9
Desactivación por olefinas (D4)	ADS-1b, ADS2	350	Mezcla F + 1-dodeceno ^b	3
Desactivación por azufre (D5)	ADS-1b, ADS-2	350	Mezcla F + benzotiofeno ^b	3
Desactivación por carbonilos (D6)	ADS-1b	175	Mezcla F + dodecanal ^b	3
Desactivación por mercaptanos (D7)	ADS-1b	175	Mezcla F + dodecanotiol ^b	3

^aEn los experimentos de la serie D2, la concentración de los compuesto desactivantes incluidos en la mezcla C se han variado para observar cuál de ellos es responsable de una mayor desactivación de los tamices 5A.

^bEn los experimentos de las series D4, D5, D6 y D7 la mezcla de alimentación está constituida por la mezcla F dopada con concentraciones variables de dodeceno, benzotiofeno, dodecanal y dodecanotiol, respectivamente.

III) Experimentos para el modelado del proceso *Molex*

Esta serie de experimentos tiene por objetivo la obtención de los parámetros termodinámicos y cinéticos necesarios para el modelado del proceso *Molex*. El modelado del proceso se ha realizado para el tamiz ADS-1b, con el que se han realizado todos los experimentos. La temperatura de activación empleada es de 350 °C. Los tipos de experimentos realizados se muestran en la Tabla 4.7.

Los caudales y tiempos empleados en la etapa de adsorción varían en función de la concentración de adsorbible alimentada. Ambos se fijan de forma que la saturación se alcance en un tiempo razonable y que al final de la fase de adsorción la concentración del efluente sea igual a la de la mezcla de alimentación. El acondicionamiento del lecho

se realiza con isooctano puro, a excepción de los experimentos de la serie M9 en los que se realiza con una mezcla isooctano/n-pentano al 98.2/1.8 % en peso.

Tabla 4.7. Tipos de experimentos para el modelado del proceso *Molex*

Tipo de experimento	Adsorbible(s)	Etapas	Configuración de la instalación
Isoterma de n-C ₅ (M1)	n-C ₅	Adsorción a saturación	A
Isoterma de n-C ₁₀ (M2)	n-C ₁₀	Adsorción a saturación	A
Isoterma de n-C ₁₂ (M3)	n-C ₁₂	Adsorción a saturación	A
Isoterma de n-C ₁₄ (M4)	n-C ₁₄	Adsorción a saturación	A
Isoterma de n-C ₁₆ (M5)	n-C ₁₆	Adsorción a saturación	A
Isoterma de n-C ₁₈ (M6)	n-C ₁₈	Adsorción a saturación	A
Isoterma ternaria, curvas de rotura (M7)	n-C ₁₀ , n-C ₁₂ , n-C ₁₄	Adsorción a saturación	A
Isoterma mezcla ternaria, experimentos de desorción (M8)	n-C ₁₀ , n-C ₁₂ , n-C ₁₄	Adsorción a saturación, lavado y desorción	A
Isoterma mezcla ternaria + n-C ₅ (M9)	n-C ₁₀ , n-C ₁₂ , n-C ₁₄ , n-C ₅	Adsorción a saturación y desorción*	B

*Los experimentos de la serie M9 se han realizado con la configuración B. No se incluye etapa de lavado por las limitaciones de esta configuración experimental.

5. TÉCNICAS DE SIMULACIÓN

Durante el transcurso de esta investigación se ha hecho uso de dos técnicas de simulación diferenciadas.

Se ha empleado un modelo matemático para describir la dinámica de procesos de adsorción en lecho fijo. Este modelo se ha implementado, por una parte, en un simulador de curvas de rotura en lecho fijo con el objetivo de obtener parámetros cinéticos y termodinámicos mediante el ajuste de los resultados experimentales. Por otra parte, se ha implementado en un simulador de procesos SMB con el objetivo de validar el modelo mediante la simulación de un proceso comercial, para lo que se han utilizado los parámetros obtenidos a partir de los resultados experimentales.

Finalmente se han empleado técnicas de simulación molecular para obtener más información de los mecanismos de adsorción de parafinas lineales en la estructura microporosa de la zeolita 5A, con el objetivo de dar explicación a las observaciones realizadas durante la experimentación.

En los próximos capítulos, se detallan el modelo matemático de adsorción, su aplicación en la simulación de experimentos de adsorción/desorción y en la simulación de procesos SMB, y las técnicas de simulación molecular empleadas.

5.1. Modelo dinámico de adsorción

El modelo matemático utilizado para describir la dinámica de un lecho fijo se basa en las ecuaciones fundamentales de balance de materia y cantidad de movimiento, y parte de las siguientes suposiciones:

- El sistema es isotermo.
- La fase móvil se modela como un flujo pistón con dispersión axial
- El volumen de poros del adsorbente se modela como una estructura bidispersa, constituida por los macroporos del aglomerante y los microporos de los cristales de zeolita
- La transferencia de materia en la capa límite y los macroporos, así como la difusión en el interior de los cristales se describen utilizando la aproximación LDF (*Linear Driving Force*), que supone una fuerza impulsora lineal (Glueckauf y Coates, 1947).

El balance de materia total se describe con la expresión 5.1:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{-1}{\varepsilon_l} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \rho + \frac{\partial \rho}{\partial z} u \right) - \frac{\sum_{i=1}^n N_i}{\varepsilon_l} \quad (5.1)$$

donde ρ es la densidad del líquido, t es el tiempo, ε_l es la fracción de huecos en la columna, u es la velocidad superficial, z es la coordenada axial, N_i es la velocidad de transporte de materia del componente i entre el líquido intersticial y los macroporos de las partículas del adsorbente, y n es el número de componentes. Se ha supuesto que las mezclas líquidas presentan un comportamiento ideal, por lo que su densidad se calcula a partir de las densidades de los componentes puros mediante la ecuación 5.2:

$$\rho(y_i, 21\text{bar}) = \left(\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{\rho_i^0} \right)^{-1} \quad (5.2)$$

donde y_i es la fracción másica de componente i en la mezcla y ρ_i^0 es la densidad del componente i puro a 21 bar. La relación entre la velocidad superficial y el gradiente de presión se describe mediante la ecuación de Ergun (Ec. 5.3):

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150 \cdot \mu \cdot (1 - \varepsilon_l)^2}{\varepsilon_l^3 \cdot d_p^2} \cdot u + \frac{1.75 \cdot (1 - \varepsilon_l) \cdot \rho}{\varepsilon_l^3 \cdot d_p} \cdot u^2 \quad (5.3)$$

donde μ es la viscosidad del líquido y d_p es el diámetro de las partículas del adsorbente. El caudal másico entre el líquido intersticial y los macroporos del adsorbente viene dado por la ecuación 5.4:

$$N_i = (1 - \varepsilon_l) \cdot \frac{6 \cdot k_{macro,i}}{d_p} \cdot (\rho \cdot y_i - \bar{C}_{macro,i}) \quad (5.4)$$

donde $k_{macro,i}$ es el coeficiente LDF de transferencia de materia en macroporos del componente i y $\bar{C}_{macro,i}$ es la concentración promedio del componente i en los macroporos. Se ha empleado la siguiente ecuación de estado (Ec. 5.5):

$$\rho(y_i, P) = \rho(y_i, P^0) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \cdot (P - P^0) \quad (5.5)$$

donde el primer sumando se calcula mediante la ecuación 5.2, P^0 equivale a 21 bar, y el valor de $(\partial \rho / \partial P)_T$ se ha tomado como $3.7 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$, estimado para agua pura a 25 °C en un intervalo de presiones de 1 a 25 bar (Cengel y Boles, 1998) dado que su valor es desconocido para los líquidos que se estudian en este trabajo. Se ha comprobado que el valor de este parámetro tiene un efecto despreciable sobre los perfiles espaciales y temporales de las variables dependientes. La ecuación 5.5 permite relacionar la derivada temporal de la presión, la densidad y las fracciones másicas de los componentes (Ec. 5.6):

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\frac{\partial \rho}{\partial t} - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \rho}{\partial y_i} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial t} \right)}{\left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T} \quad (5.6)$$

Cabe destacar que el valor de $(\partial \rho / \partial P)_T$ no puede fijarse en cero (suposición de líquido incompresible) en la ecuación 5.6, dado que esto conduce a una indeterminación por división entre cero que impide la resolución del modelo. Para cada componente, el balance de materia en macroporos viene dado por la ecuación 5.7:

$$\varepsilon_p \cdot \frac{\partial \bar{C}_{macro,i}}{\partial t} = \frac{6 \cdot k_{macro,i}}{d_p} \cdot (\rho \cdot y_i - \bar{C}_{macro,i}) - \rho_p \cdot k_{c,i} \cdot (q_{c,i}^* - \bar{q}_{c,i}) \quad (5.7)$$

donde ε_p es la porosidad de las partículas de adsorbente, ρ_p es la densidad de partícula, $q_{c,i}^*$ es la concentración adsorbida en la boca de los microporos, en equilibrio con el líquido de los macroporos, $\bar{q}_{c,i}$ es la concentración adsorbida promedio en los

microporos, y $k_{c,i}$ es el coeficiente LDF de transferencia de materia desde los macroporos a los microporos. La isoterma de equilibrio de adsorción se describe empleando el modelo de Langmuir Extendido (Ec. 5.8):

$$q_{c,i}^* = \frac{q_{max,i} \cdot b_i \cdot C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \cdot C_j} \quad (5.8)$$

El balance de materia en microporos para cada componente se define mediante la ecuación 5.9:

$$\frac{\partial \bar{q}_{c,i}}{\partial t} = k_{c,i} \cdot (q_{c,i}^* - \bar{q}_{c,i}) \quad (5.9)$$

Aplicando un balance de materia a una sección diferencial de la columna, se puede deducir la derivada temporal de la fracción másica de cada componente (Ec. 5.10):

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = \frac{D_L}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial z} + D_L \cdot \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon_l} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial z} - \frac{N_i}{\varepsilon_l \cdot \rho} + \frac{(\sum_{i=1}^n N) \cdot y_i}{\varepsilon_l \cdot \rho} \quad (5.10)$$

donde D_L es el coeficiente de dispersión axial.

El modelo hace uso de las siguientes condiciones límite (Ecs. 5.11 y 5.12):

$$\begin{aligned} z = 0 \quad u \cdot \rho &= \frac{Q_{v,alim}}{S_{lecho}} \rho_{alim} \\ z = L \quad P &= P_{atm} \end{aligned} \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} z = 0 \quad -\varepsilon_l \cdot D_L \cdot \frac{\partial y_i}{\partial z} + u \cdot (y_i - y_{i,F}) &= 0 \\ z = L \quad \frac{\partial y_i}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \quad (5.12)$$

donde Q_V es el caudal volumétrico, S_{lecho} es el área de la sección transversal de la columna y el sufijo *alim* denota que el término se refiere a las condiciones de la alimentación. Las condiciones iniciales, que dependen del estado inicial del lecho, se obtienen de las funciones $y_i(z)$ y $P(z)$ a tiempo $t = 0$.

5.2. Simulación de experimentos de adsorción/desorción

El modelo matemático previamente descrito se ha empleado para reproducir las curvas experimentales de rotura y desorción y obtener los parámetros cinéticos correspondientes.

En todos los experimentos de modelado se ha incluido una concentración definida de TMB, que actúa como trazador. Su curva de rotura se ha empleado para calcular el volumen muerto de la instalación por medio de la ecuación 5.13:

$$V_{muerto} = Q_{V,alim} \cdot \left(t_F - \int_0^{t_F} \left(\frac{y}{y_0} \right)_{TMB} dt \right) - S_{lecho} \cdot L \cdot (\varepsilon_l + (1 - \varepsilon_l) \cdot \varepsilon_p) \quad (5.13)$$

donde t_F es el tiempo final y $Q_{V,alim}$ se calcula a 175 °C y 21 bar bajo la suposición de que el flujo másico medido a la salida de la instalación (25 °C y 1 bar) es igual al flujo másico en el interior del lecho (175 °C y 21 bar). Esta suposición es necesaria debido a que el modelo considera que el volumen muerto está lleno de líquido a 175 °C. Este volumen adicional se tiene en cuenta mediante el incremento de la longitud del lecho (Ec. 5.14):

$$\Delta L = \frac{V_{muerto}}{S_{lecho} \cdot \varepsilon_l} \quad (5.14)$$

En el volumen muerto se considera que no se produce transferencia de materia entre el líquido y las partículas de adsorbente (en esta longitud adicional, se asigna valor cero a los coeficientes de transferencia de materia $k_{macro,i}$ y $k_{c,i}$).

Para resolver el modelo, se utiliza el método de colocación ortogonal en elementos finitos con polinomios cúbicos de Hermite. La integración del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se lleva a cabo utilizando el paquete ODEPACK (Hindmarsh, 2016).

Los parámetros de ajuste son el coeficiente de dispersión axial D_L , obtenido a partir de la curva de rotura del trazador, y los coeficientes de transferencia de materia de las parafinas lineales $k_{macro,i}$ y $k_{c,i}$. El criterio de ajuste utilizado es la minimización de la suma de los residuos al cuadrado (calculados según el método de Nelder y Mead (Nelder y Mead, 1965)). La calidad del ajuste se valora por medio del coeficiente de determinación (R^2). Los intervalos de confianza se han calculado por medio del método propuesto por Froment y Bischof (Froment y Bischof, 1991).

5.3. Simulación de procesos de Lecho Móvil Simulado

El modelo dinámico de adsorción en lecho fijo se ha empleado también para simular un proceso SMB comercial para la separación de parafinas lineales (Bieser, 1977). Para ello, se ha incluido en el programa de simulación SMBSIM®, desarrollado en el grupo CyPS para el estudio de procesos de lecho móvil simulado.

Este programa permite simular un proceso SMB con un número definido de lechos (N), conectados en serie en un circuito cerrado (de forma que el lecho N está conectado con el lecho 1). En la Figura 5.1 se muestra la conexión entre dos lechos consecutivos del circuito cerrado. Cada lecho i se alimenta con la corriente de salida procedente del lecho anterior, a la que puede unirse una corriente adicional opcional (I_i). De la misma forma, de la corriente de salida, que se envía al lecho $i+1$, puede extraerse opcionalmente una corriente (O_i). Para comenzar la simulación, deben fijarse el caudal másico y la composición de las corrientes I_i , así como la fracción de líquido extraído de la corriente $C_{i,out}$ a la salida de cada lecho (s_i).

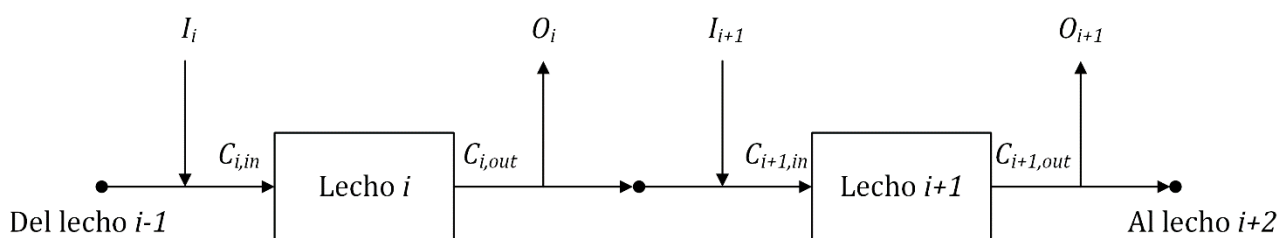


Figura 5.1. Diagrama de la secuencia utilizada en el programa SMBSIM para simular procesos SMB.

Utilizando el modelo previamente descrito, el programa simula ciclos consecutivos hasta que se alcanza el estado estacionario cíclico. Para simular cada ciclo, el programa resuelve de forma secuencial las ecuaciones del modelo del lecho 1 al lecho N . El número de lechos aumenta en la dirección del flujo del líquido. Durante la simulación de un lecho, el programa almacena en la memoria el historial de los caudales másicos de todos los componentes, así como sus derivadas temporales. Así mismo, al final de la simulación de cada lecho, se almacenan los perfiles espaciales de todas las variables dependientes. En la simulación del primer ciclo, debido a que no hay almacenada información previa, los caudales másicos de todos los componentes son estimados. En los ciclos sucesivos, se emplean los caudales másicos y las derivadas temporales de un lecho para calcular las condiciones límite del siguiente lecho en la secuencia. Al final de cada ciclo (a excepción del primero), los perfiles espaciales de las variables dependientes de todos los lechos se asignan al lecho inmediatamente anterior, convirtiéndose en las condiciones iniciales para el próximo ciclo. Se considera que se ha alcanzado el estado estacionario cíclico cuando la diferencia relativa entre los caudales másicos de entrada y salida del sistema para todos los componentes es inferior al 1%.

5.4. Simulación molecular

5.4.1. Introducción a la simulación molecular

La simulación molecular es una herramienta muy potente en el estudio de sistemas microscópicos, como es el caso de la adsorción sobre tamices moleculares (Smit y Maesen, 2008; Yang y Zhong, 2006; Düren *et al.*, 2009; Lamia *et al.*, 2009; Bläker *et al.*, 2017; Mendes *et al.*, 2014). Las técnicas de simulación molecular se pueden agrupar en dos tipos. Por una parte, las técnicas de Dinámica Molecular (MD) emplean potenciales interatómicos para resolver la ecuación de movimiento para cada molécula del sistema (Frenkel y Smit, 2002). Son técnicas muy útiles para el cálculo de propiedades dinámicas, como son los coeficientes de difusión. No obstante, para el estudio de la termodinámica de los procesos de adsorción es más apropiado aplicar técnicas de Monte Carlo (MC) en el ensamble macrocanónico (Metropolis y Ulam, 1949; Metropolis *et al.*, 1953). Estos métodos muestrean el espacio configuracional sin atender a las barreras energéticas. Para ello, utilizan movimientos de prueba como, por ejemplo, la inserción y la eliminación de moléculas en posiciones aleatorias del sistema, que se aceptan o se rechazan en función de si el cambio en el sistema disminuye o aumenta la energía del mismo (Vlugt *et al.*, 1998; Torres-Knoop *et al.*, 2014; Torrie y Valleau, 1977).

A lo largo de los años, han surgido nuevos algoritmos para mejorar la eficiencia de las simulaciones Monte Carlo. Un ejemplo es la adsorción de moléculas de gran tamaño, cuya inserción resulta altamente ineficiente, debido a la elevada probabilidad de que esta se solape con los átomos del adsorbente. Los algoritmos denominados “*Configurational Bias Monte Carlo*” (CBMC) modifican los movimientos de inserción de moléculas con forma de cadena para que ésta se produzca eslabón a eslabón (Vlugt *et al.*, 1998; Siepmann y Frenkel, 1992; De Pablo *et al.*, 1993; Bates *et al.*, 1996). Para cada segmento de la cadena, se generan una serie de posibles posiciones para el crecimiento a partir del segmento anterior, de forma que la cadena “crece” insertando monómero a monómero en las posiciones más estables. La inserción de la molécula se dirige así hacia configuraciones energéticas favorables con mayor probabilidad que al insertarla por completo en una posición al azar (Torres-Knoop *et al.*, 2014; Dubbeldam *et al.*, 2013). Este algoritmo mejora enormemente el muestreo de diferentes configuraciones en moléculas grandes, aumentando la eficiencia de los movimientos de inserción en varios órdenes de magnitud. Sin embargo, las simulaciones CBMC pueden presentar complicaciones para densidades medias y altas debido a la presencia de un elevado número de moléculas en el sistema (Dubbeldam *et al.*, 2013; Denayer *et al.*, 2003; Chempath *et al.*, 2004; Bai y Siepmann, 2013; Sikora *et al.*, 2015; Severson y Snurr, 2007).

La adsorción de parafinas lineales sobre diferentes materiales adsorbentes ha sido ampliamente estudiada mediante simulación molecular (Bates *et al.*, 1996; Calero y Gómez-Álvarez, 2014; García-Pérez *et al.*, 2005; Dubbeldam *et al.*, 2005; García-Sánchez *et al.*, 2009; Markovska *et al.*, 1999; Punnnathanam *et al.*, 2011; Severson y Snurr, 2007; Chempath *et al.*, 2004; De Meyer *et al.*, 2003; Lu *et al.*, 2014; Janda *et al.*, 2017; Zhang

et al., 2015). Sin embargo, la literatura científica se centra habitualmente en la adsorción de parafinas cortas en fase gas. Si bien algunos investigadores han estudiado la adsorción en fase líquida de parafinas lineales de cadena larga sobre zeolita 5A (Daems *et al.*, 2007; Punnathanam *et al.*, 2011; Dubbeldam y Smit, 2003; Loughlin y Abouelnasr, 2012), la información acerca de la adsorción de mezclas de parafinas a altas presiones y temperaturas es escasa.

5.4.2. Modelo del adsorbente

La estructura tipo LTA se caracteriza por presentar una celda unidad cúbica con lados de 1.2 nm (Baerlocher y McCusker, 1996). Los átomos estructurales de silicio, aluminio y oxígeno están fijos en sus posiciones cristalográficas (Pluth y Smith, 1980). Se ha considerado una relación Si/Al de 1, y se ha aplicado la regla de Loewenstein para disponer los átomos de silicio y aluminio (se prohíbe que dos átomos de aluminio se conecten con un mismo átomo de oxígeno) (Loewenstein, 1954). Esta suposición es válida ya que los análisis de FRX del ADS-1b (mostrados en el Capítulo 6.1.2) proporcionan una relación Si/Al cercana a 1. La alternancia entre átomos de silicio y aluminio impide que la repetición periódica de la estructura se pueda definir en una única cavidad α , por lo que el sistema simulado se constituye por dos celdas en cada dirección.

La posición de los cationes tiene una importancia crítica ya que, si estos se encuentran en el centro de las aberturas de la cavidad α , pueden impedir el movimiento de las moléculas de adsorbato. Inicialmente los cationes se distribuyen de acuerdo con las posiciones cristalográficas más probables, determinadas por Pluth y Smith (Pluth y Smith, 1980, 1983) y se modelan para que tengan movimiento libre durante la simulación.

Debido a que las parafinas lineales únicamente pueden adsorberse en las cavidades α , las cavidades β (unidades sodalita) se bloquearon artificialmente de forma que esta sean accesibles a los cationes pero no a las parafinas lineales (Gómez-Álvarez *et al.*, 2017).

No se ha tenido en cuenta la flexibilidad de la estructura del adsorbente, debido a que esta tiene un efecto despreciable en la adsorción de alcanos (Vlugt y Schenk, 2002).

5.4.3. Potenciales interatómicos

Las interacciones entre los cationes y los átomos del adsorbente se describen mediante potenciales de Lennard-Jones y potenciales de Coulomb. Las interacciones entre distintas moléculas de parafinas lineales, así como las interacciones de las parafinas con los cationes y los átomos del adsorbente se describen mediante potenciales de Lennard-Jones (Tabla 5.1). Con el fin de ahorrar tiempo computacional, los potenciales

de Lennard-Jones se han truncado para un radio de corte de 12 Å. De esta forma se satisface la convención que exige que el tamaño del sistema simulado sea al menos el doble de la distancia de corte de los potenciales (Frenkel y Smit, 2002).

Tabla 5.1. Parámetros de Lennard-Jones y cargas parciales usadas en las simulaciones^{a,b}

	O _{Si}	O _{Al}	Si	Al	Na ⁺	Ca ²⁺	CH ₄	CH ₃	CH ₂
CH ₄	115 3.47	115 3.47	-	-	582 2.72	590 2.56	158.5 3.72	130.84 3.74	94.21 3.38
CH ₃	93.2 3.48	93.2 3.48	-	-	443 2.65	400 2.6	130.84 3.74	108.0 3.76	77.7 3.86
CH ₂	60.5 3.58	60.5 3.58	-	-	310 2.95	440 2.8	94.21 3.84	77.7 3.86	56.0 3.96
Na ⁺	23.0 3.4	23.0 3.4	-	-	-	-	582 2.72	443 2.65	310 2.95
Ca ²⁺	18.0 3.45	18.0 3.45	-	-	-	-	590 2.56	400 2.6	440 2.8
Carga [e ⁻]	-1.025	-1.2	+2.05	+1.75	+1.0	+2.0	-	-	-

^a Para cada campo: en la esquina superior izquierda se muestran los valores de ϵ/k_B (K), en la esquina inferior derecha se muestran los valores de σ (Å).

^b Todos los valores se han tomado de (Beerdse *et al.*, 2005; Calero *et al.*, 2004; Dubbeldam *et al.*, 2004; García-Pérez *et al.*, 2006).

O_{Al} hace referencia a los átomos de oxígeno que están conectados con un átomo de aluminio y uno de silicio, mientras que O_{Si} representa los oxígenos que conectan dos átomos de silicio.

Las moléculas de parafinas lineales se han simulado utilizando la simplificación de unificación de átomos (*united-atom*), que es válida dado que las fuerzas que rigen la adsorción de parafinas son fundamentalmente dispersivas (Liu *et al.*, 2007; Dubbeldam *et al.*, 2004). Esta aproximación describe las parafinas como cadenas constituidas por eslabones de CH_x, de forma que los potenciales efectivos se definen para cada eslabón, que interactúa como un único átomo (Ryckaert y Bellemans, 1978). Los eslabones consecutivos están unidos entre sí por potenciales de enlace armónicos, que permiten el alargamiento/encogimiento del enlace. Los enlaces pueden, así mismo, ser sometidos a flexión, descrita mediante potenciales armónicos, o variar su ángulo de torsión, de acuerdo a su potencial de Ryckaert-Bellemans. Los eslabones que están separados por más de tres enlaces interactúan entre sí por medio de sus potenciales de Lennard-Jones. Los átomos de oxígeno de la estructura de la zeolita se describen mediante un potencial efectivo que tiene en cuenta la contribución de los átomos de silicio y aluminio (Bezus *et al.*, 1981; Kiselev *et al.*, 1985; Vlugt *et al.*, 1999). Las interacciones

electrostáticas se simplifican mediante el método de la suma de Ewald (precisión relativa de 10^{-6}), que las describe como la combinación de una contribución de corto alcance y otra de largo alcance (Frenkel y Smit, 2002).

5.4.4. Técnica de simulación

Las simulaciones de adsorción de parafinas lineales se han realizado en el ensamble macrocanónico, en el que la temperatura T , el volumen V y el potencial químico μ son variables fijas del sistema, que puede intercambiar moléculas y energía con el entorno (Frenkel y Smit, 2002). Las simulaciones CBMC se realizaron utilizando RASPA, un paquete de software centrado en la simulación de la adsorción y difusión de moléculas en materiales nanoporosos flexibles (Dubbeldam *et al.*, 2016, 2013). En las simulaciones CBMC, las moléculas con forma de cadena se hacen crecer insertando uno a uno los eslabones que, en el caso de las parafinas lineales, son las unidades CH_x .

Las simulaciones se llevan a cabo de forma cíclica. En cada ciclo, se eligen movimientos de prueba con probabilidades previamente definidas. Estos movimientos pueden ser la inserción o extracción de moléculas (*swap move*), el desplazamiento aleatorio de una molécula (*translation move*), la rotación de una molécula alrededor de su centro de masa (*rotation move*), la regeneración parcial de una molécula (*partial regrowth move*), o el crecimiento desde cero de una molécula en una nueva posición (*reinsertion move*). En el caso de las simulaciones de mezclas, se incluye un movimiento adicional mediante el cual una molécula de un determinado componente se sustituye por una molécula de un componente distinto (*identity change*). Las probabilidades asignadas a cada tipo de movimiento se recogen en la Tabla 5.2. Estas probabilidades se aplican a las moléculas de parafinas lineales. Sin embargo, el número de cationes no varía a lo largo de la simulación, y se permite el movimiento de estos por medio de desplazamientos e inserciones en posiciones aleatorias. El número de movimientos de prueba realizados en cada ciclo es igual al número de moléculas en el sistema, con un mínimo de 20 movimientos.

Tabla 5.2. Probabilidades relativas de seleccionar los movimientos de Monte Carlo empleados en las simulaciones

	Parafinas lineales puras	Mezclas de parafinas lineales
<i>Swap move</i>	50%	30%
<i>Translation move</i>	12.5%	10%
<i>Rotation move</i>	12.5%	10%
<i>Partial regrowth move</i>	12.5%	10%
<i>Reinsertion move</i>	12.5%	10%
<i>Identity swap move</i>	-	30%

Únicamente se simula la fase adsorbida (zeolita y parafinas lineales), omitiendo la fase líquida en equilibrio. Previamente se realiza una simulación de Monte Carlo en el ensamble canónico o NVT (número de moléculas N , volumen V y temperatura T constantes), en la que se simula el equilibrio entre un reservorio de moléculas y la fase líquida. En esta simulación se utilizan movimientos de Monte Carlo para insertar, extraer, mover y rotar moléculas de parafinas lineales en la fase líquida simulada, que contiene el disolvente (isooctano). Cuando se alcanza el equilibrio, se compara la composición del líquido simulado con la composición de la mezcla que se desea simular. Este procedimiento se repite hasta alcanzar una concentración próxima a la mezcla en estudio. Las fugacidades de la fase líquida obtenidas por este método se utilizan como parámetros de entrada para el reservorio de moléculas empleado en la simulación de adsorción. Este procedimiento presenta la ventaja de que evita la inclusión del disolvente en las simulaciones de adsorción puesto que, al encontrarse este en una concentración elevada, el tiempo computacional que se emplearía en realizar movimientos de prueba con sus moléculas es considerable. Esto es lógico ya que las moléculas del disolvente tienen un tamaño tal que impide su adsorción en los poros de la zeolita 5A.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales y de simulación, que se van a organizar en las siguientes secciones:

- Caracterización de tamices moleculares.
- Estudio comparativo de tamices moleculares.
- Estudios de desactivación de tamices moleculares.
- Modelado del proceso *Molex*.
- Simulaciones de un proceso SMB comercial para la separación de parafinas lineales.
- Simulación molecular.

6.1. Caracterización de tamices moleculares

Se presentan a continuación los resultados de la caracterización físico-química de los tamices moleculares ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c, ADS-2, ADS-3 y ADS-4.

6.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) se ha estudiado la cristalinidad de los adsorbentes empleados en la investigación y su estabilidad térmica. En las Figuras 6.1 a 6.6 se presentan los difractogramas de rayos X de los seis adsorbentes estudiados a las distintas temperaturas programadas en el análisis.

Todas las muestras analizadas presentan los picos de difracción característicos de la estructura cristalina LTA (Treacy y Higgins, 2001; Baerlocher y McCusker, 1996). Por otra parte, se puede observar que el aumento de temperatura hasta 175 °C (temperatura de operación del proceso) y hasta 350 °C (temperatura de activación más alta empleada en los ensayos) no supone una pérdida de cristalinidad de las muestras, lo que pone de manifiesto su elevada estabilidad a elevadas temperaturas.

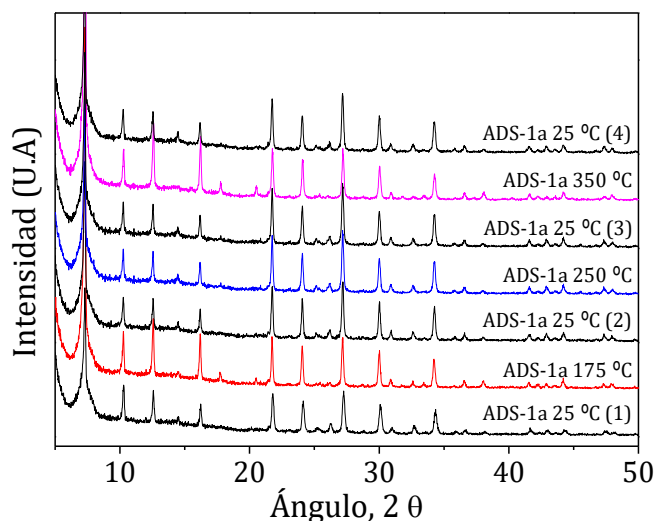


Figura 6.1. Difractogramas de rayos X a distintas temperaturas del adsorbente ADS-1a.

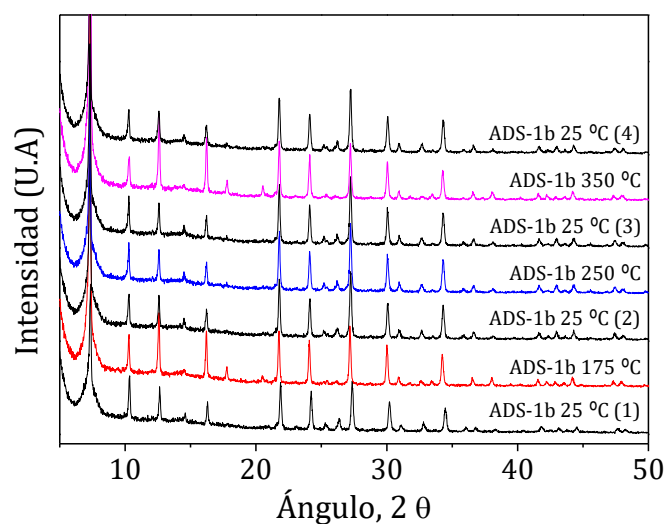


Figura 6.2. Difractogramas de rayos X a distintas temperaturas del adsorbente ADS-1b.

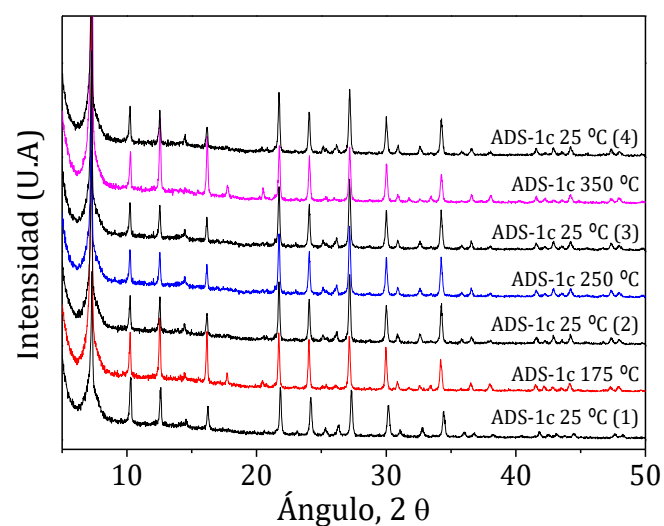


Figura 6.3. Difractogramas de rayos X a distintas temperaturas del adsorbente ADS-1c.

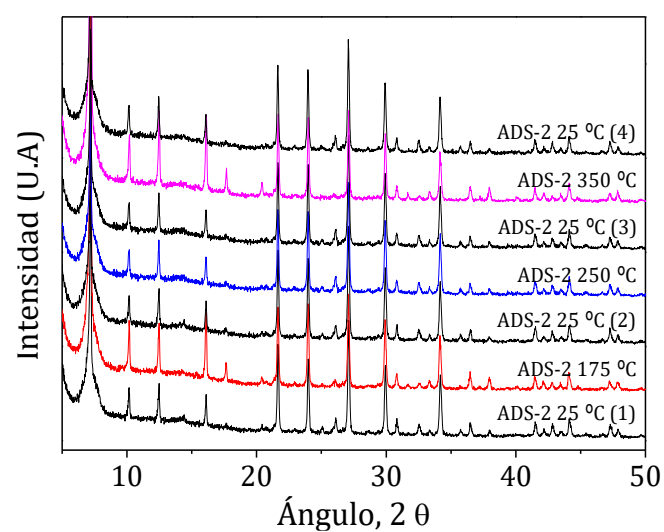


Figura 6.4. Difractogramas de rayos X a distintas temperaturas del adsorbente ADS-2.

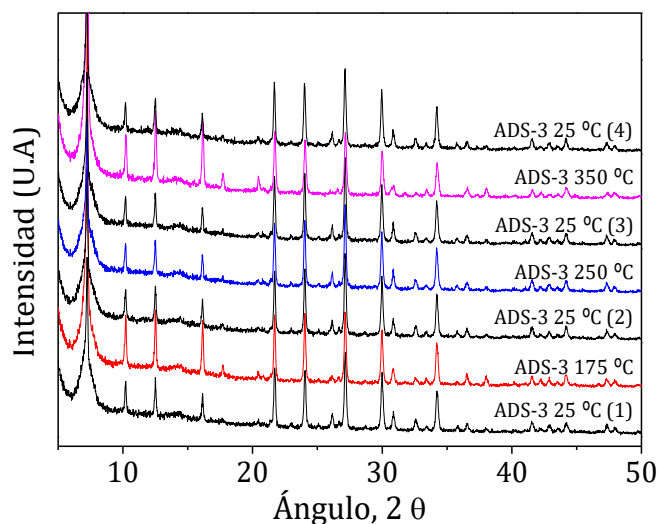


Figura 6.5. Difractogramas de rayos X a distintas temperaturas del adsorbente ADS-3.

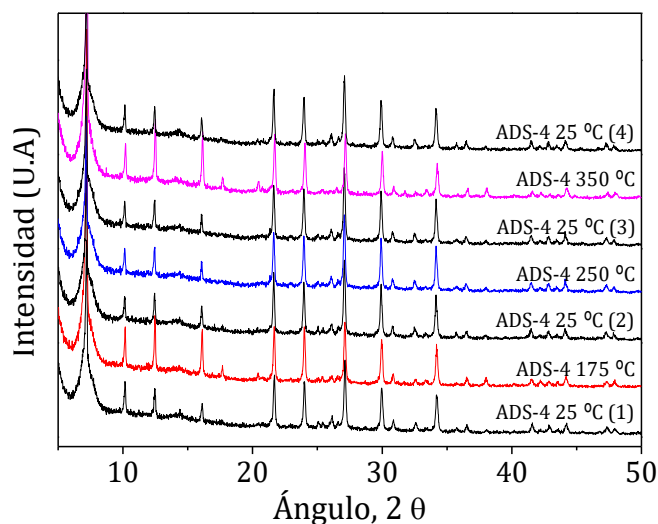


Figura 6.6. Difractogramas de rayos X a distintas temperaturas del adsorbente ADS-4.

En la Figura 6.7 se comparan los difractogramas de los diferentes adsorbentes estudiados a temperatura ambiente y a la temperatura de operación del proceso *Molex*. Se puede apreciar que todos los tamices presentan los mismos picos de difracción, correspondientes a la estructura LTA. No se observan picos relacionados con el aglomerante empleado en la formulación de los adsorbentes, ya que por lo general se utilizan materiales sin estructura cristalina. La intensidad de la señal es función de la cristalinidad, de la proporción de aglomerante, del tamaño de los cristales y de la composición de las muestras (Zolotoyabko, 2014).

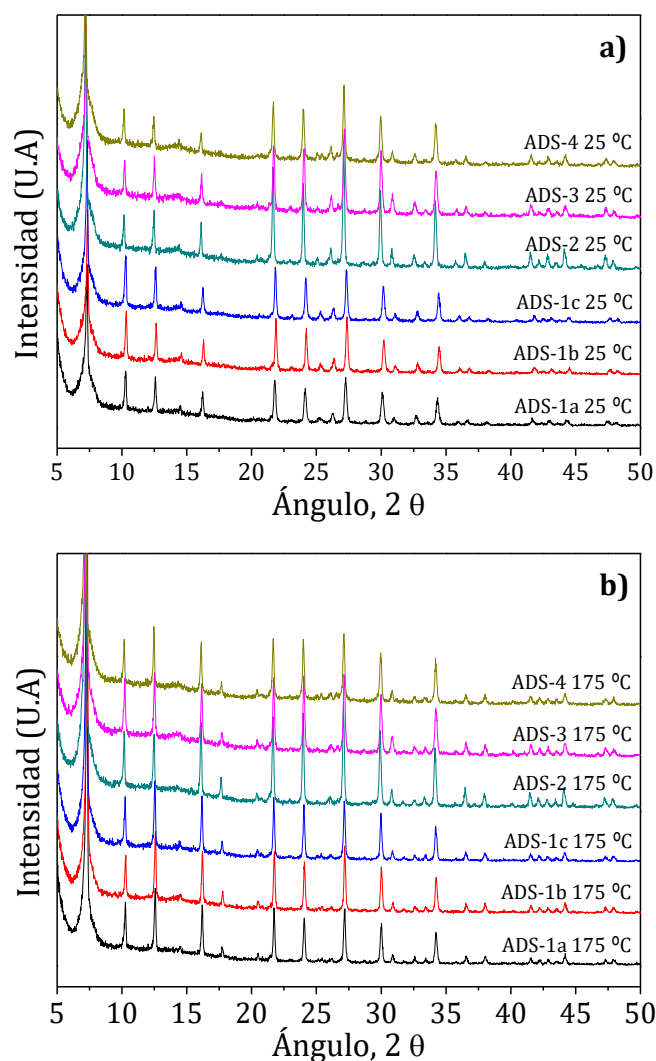


Figura 6.7. Comparación de los difractogramas de los distintos adsorbentes utilizados en la investigación a 25 °C (a) y a la temperatura de operación del proceso comercial, 175 °C (b).

6.1.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La composición elemental de los adsorbentes utilizados en la investigación se ha estudiado por medio de la fluorescencia de rayos X (FRX). En la Tabla 6.1 se presentan los resultados de los análisis FRX, en los que las composiciones de los adsorbentes se expresan en porcentaje en peso en óxidos.

Se puede observar que todos los adsorbentes presentan una composición similar. No obstante, pequeñas variaciones en la composición pueden modificar significativamente las propiedades de la zeolita 5A. En este sentido, tiene una especial relevancia la composición de óxidos de sodio y calcio, ya que reflejan el grado de intercambio catiónico que ha sufrido el material durante su síntesis. La proporción de cationes Na^+

y Ca^{2+} determina el tamaño de poro en las zeolitas con estructura LTA, lo que tiene una gran importancia en la separación mediante el mecanismo de exclusión molecular.

Tabla 6.1. Composición de los adsorbentes analizados expresada en % en peso de óxidos metálicos.

Especie	ADS-1a	ADS-1b	ADS-1c	ADS-2	ADS-3	ADS-4
SiO_2	42.73	42.16	42.41	41.51	46.32	43.23
Al_2O_3	33.83	34.26	34.13	32.67	29.63	33.36
CaO	16.02	17.36	15.87	16.78	13.69	13.51
Na_2O	5.3	4.11	5.55	8.48	5.58	5.44
MgO	0.1	0.13	0	0.12	2.95	1.14
Fe_2O_3	0.4	0.41	0.42	0.15	0.85	1.33
K_2O	0.05	0.05	0.05	0.04	0.54	0.36
P_2O_5	0.02	0.01	0	0.07	0.23	0.05
TiO_2	1.38	1.29	1.32	0	0.12	0.15
SO_3	0.04	0.05	0.05	0.06	0.03	1.1
Cl	0.07	0.1	0.11	0.04	0.03	0.22
ZnO	0	0	0	0.01	0.01	0.01
SrO	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.02
NiO	0.01	0.02	0.02	0.03	0	0
BaO	0	0	0	0.02	0	0
MnO	0.01	0	0	0	0	0.09

En la Tabla 6.2 se muestran las relaciones molares características de los materiales estudiados. La relación Si/Al recibe en todos los casos valores próximos a la unidad, como es característico en los materiales zeolíticos con estructura LTA. Únicamente el material ADS-3 presenta una relación Si/Al significativamente superior al resto, lo que puede deberse al tipo de aglomerante empleado en su formulación. En cuanto a la relación Na/Ca , se puede observar que los adsorbentes ADS-1a, ADS-1b y ADS-1c presentan una mayor proporción de Ca^{2+} con respecto al Na^+ . Esto podría relacionarse con una menor obstrucción de los poros de la estructura de LTA y por tanto un mayor diámetro efectivo de poro. Las zeolitas ADS-3 y ADS-4 presentan relaciones Na/Ca mayores, lo que podría estar relacionado con un menor grado de intercambio iónico y, por tanto, un diámetro de poro efectivo menor (Breck, 1974; Yang, 2003). El adsorbente ADS-2 presenta una relación de cationes intermedia entre estos dos casos. Por otra parte, se observa que en ninguno de los adsorbentes estudiados (a excepción de ADS-4) se cumple que $2 \cdot (\text{Ca}/\text{Al}) + (\text{Na}/\text{Al}) = 1$, como correspondería a la cantidad de cationes necesaria para compensar el defecto de carga introducido por el aluminio. La

presencia de un exceso de cationes, que es especialmente significativa en el caso del adsorbente ADS-2, puede relacionarse con la presencia de sales o hidróxidos que forman parte de la composición del aglomerante. En zeolitas comerciales, el contenido en aglomerante puede variar desde un 7% hasta un 20% en algunos casos (Sun *et al.*, 2008; García *et al.*, 2017), siendo responsable de las desviaciones en el contenido de cationes.

Tabla 6.2. Relaciones molares características de los adsorbentes analizados.

Relación molar	ADS-1a	ADS-1b	ADS-1c	ADS-2	ADS-3	ADS-4
<i>Si/Al</i>	1.16	1.13	1.14	1.16	1.33	1.10
<i>Na/Al</i>	0.33	0.25	0.34	0.54	0.31	0.27
<i>Ca/Al</i>	0.54	0.58	0.53	0.60	0.42	0.37
$2 \cdot (Ca/Al) + (Na/Al)$	1.41	1.41	1.40	1.74	1.15	1.01

6.1.3. Porosimetría de mercurio

Los adsorbentes empleados han sido sometidos a ensayos de porosimetría de mercurio para determinar su macroporosidad y densidad de partícula. En las Figuras 6.8 a 6.13 se muestran las distribuciones de tamaños de poros obtenidas mediante esta técnica.

Se puede observar que todos los adsorbentes estudiados presentan una distribución de macroporos con un máximo centrado en torno a los 200 nm. Esta porosidad se relaciona con los poros del material aglomerante empleado en la formulación de los adsorbentes. En el caso de los adsorbentes ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c y ADS-2 la distribución presenta su máximo en 200 nm. Los adsorbentes ADS-3 y ADS-4 presentan una distribución con máximo, respectivamente, en 100 nm y 300 nm. Por otra parte, se puede observar que los adsorbentes que admiten la penetración de un mayor volumen de mercurio son ADS-4 y ADS-2, lo que es representativo de que presentan un mayor volumen de macroporos.

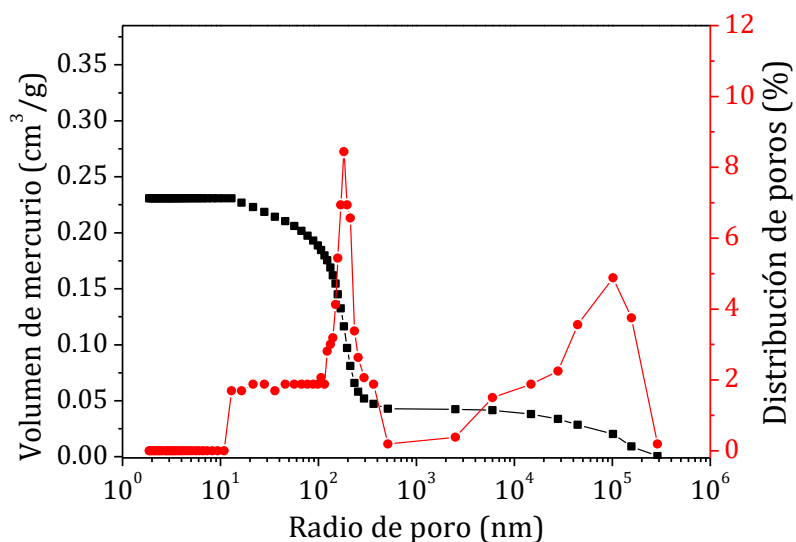


Figura 6.8. Distribución de tamaño de poro del adsorbente ADS-1a.

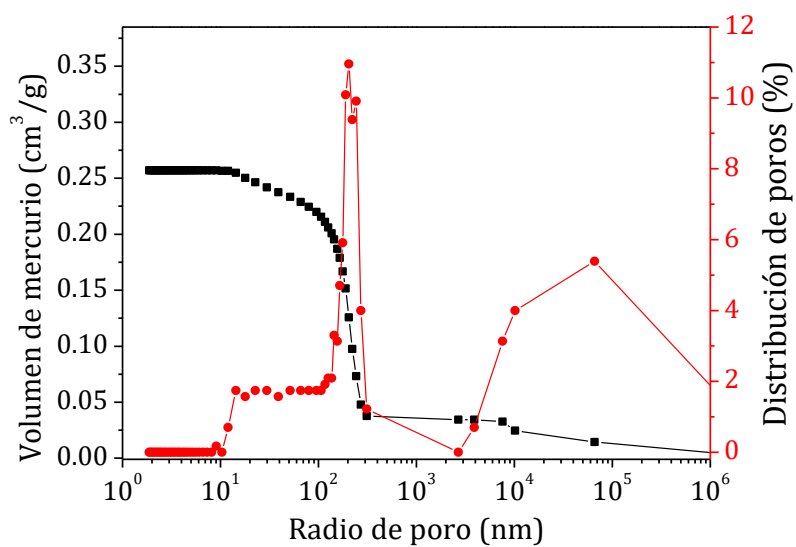


Figura 6.9. Distribución de tamaño de poro del adsorbente ADS-1b.

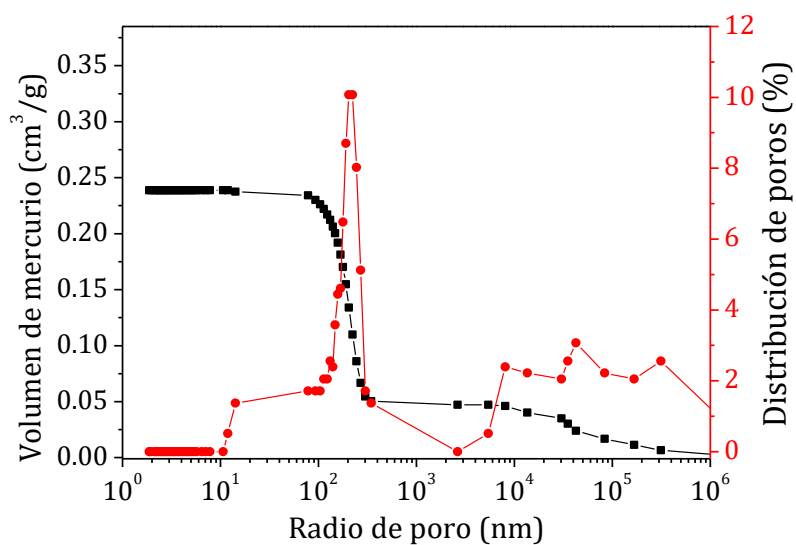


Figura 6.10. Distribución de tamaño de poro del adsorbente ADS-1c.

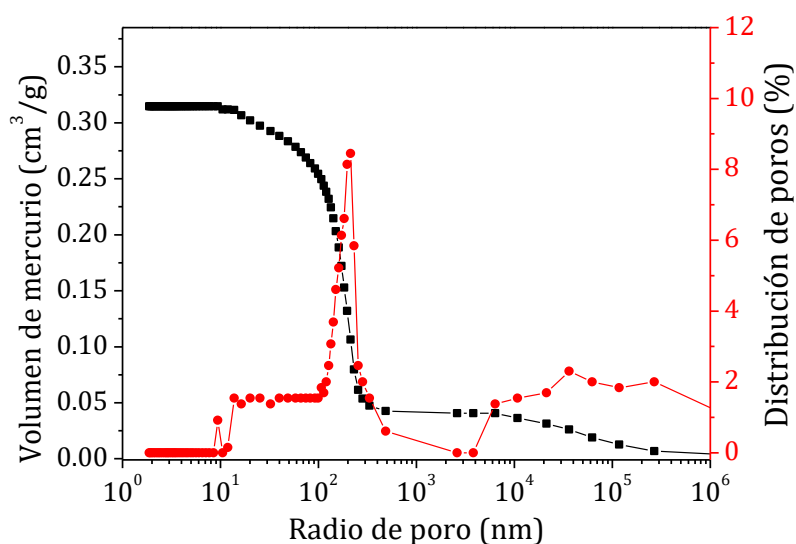


Figura 6.11. Distribución de tamaño de poro del adsorbente ADS-2.

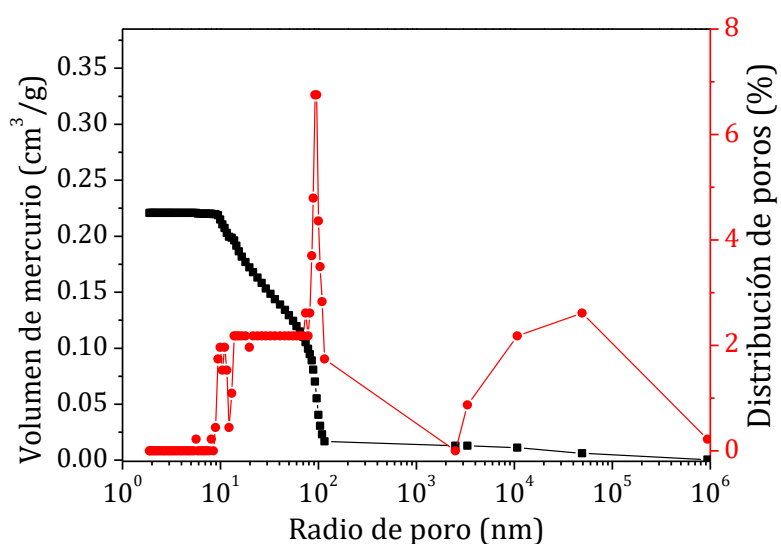


Figura 6.12. Distribución de tamaño de poro del adsorbente ADS-3.

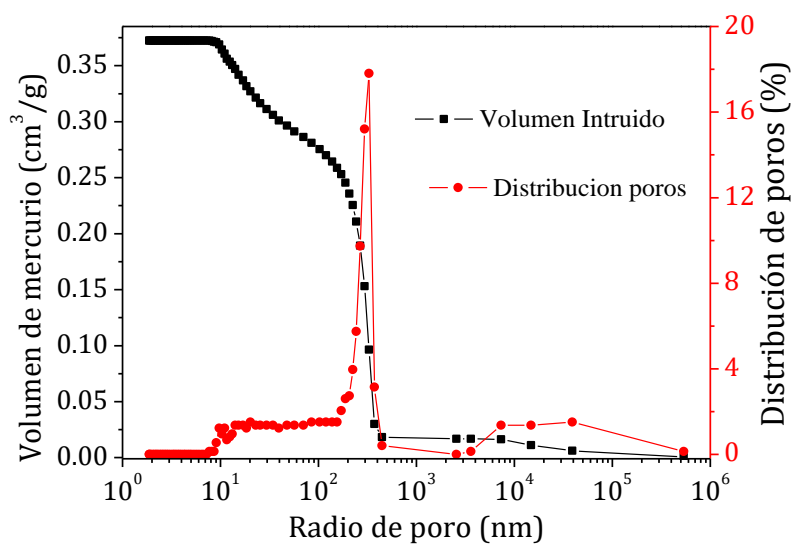


Figura 6.13. Distribución de tamaño de poro del adsorbente ADS-4.

En la Tabla 6.3 se presentan las densidades de partícula obtenidas a partir de los ensayos de porosimetría de mercurio. Todos los adsorbentes presentan una densidad de partícula en torno a los $1.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, siendo el tamiz ADS-3 el más denso y el tamiz ADS-4 el menos denso.

Tabla 6.3. Densidades de partícula de los adsorbentes estudiados.

Adsorbente	Densidad de partícula ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
ADS-1a	1.362
ADS-1b	1.299
ADS-1c	1.253
ADS-2	1.347
ADS-3	1.546
ADS-4	1.183

6.1.4. Adsorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (BET)

La adsorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (BET) se ha utilizado para estudiar la microporosidad y determinar la superficie específica de los materiales adsorbentes utilizados. En las Figuras 6.14 a 6.19 se muestran las isothermas de adsorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ para las muestras de los seis adsorbentes calcinados a tres temperaturas distintas ($175 \text{ }^\circ\text{C}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ y $350 \text{ }^\circ\text{C}$). El volumen de N_2 adsorbido que aparece representado en las figuras está medido en condiciones estándar (temperatura de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión de 100 kPa).

En todos los casos se observan isothermas tipo I propias de materiales microporosos. A presiones parciales próximas a la saturación se observa un aumento de la capacidad de adsorción debido a que se produce la condensación de nitrógeno en los poros de elevado tamaño que se forman entre los cristales de zeolita en el proceso de aglomeración.

El volumen de nitrógeno adsorbido por los tamices ADS-1c y ADS-4 es prácticamente independiente de la temperatura de activación utilizada mientras que en el resto de adsorbentes el aumento de la temperatura de activación afecta positivamente al volumen de nitrógeno adsorbido. Esto puede deberse a que una mayor temperatura de calcinación logra eliminar un mayor contenido de agua de los microporos de la zeolita (la desorción de agua se produce entre los $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y los $350 \text{ }^\circ\text{C}$, como se verá en los análisis termogravimétricos), lo que aumenta la superficie específica y el volumen de poro disponible para la adsorción.

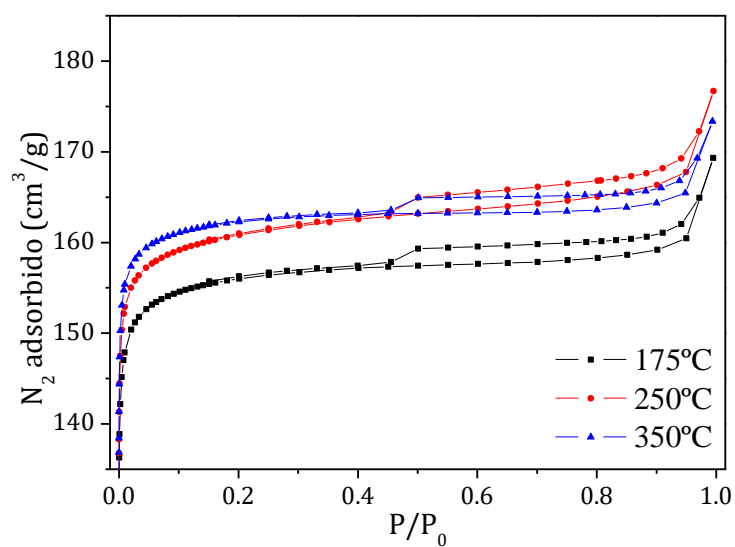


Figura 6.14. Isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C del adsorbente ADS-1a.

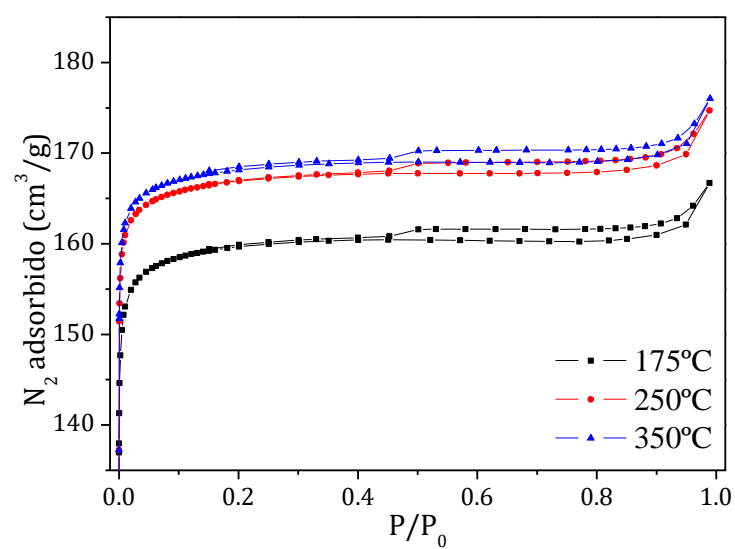


Figura 6.15. Isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C del adsorbente ADS-1b.

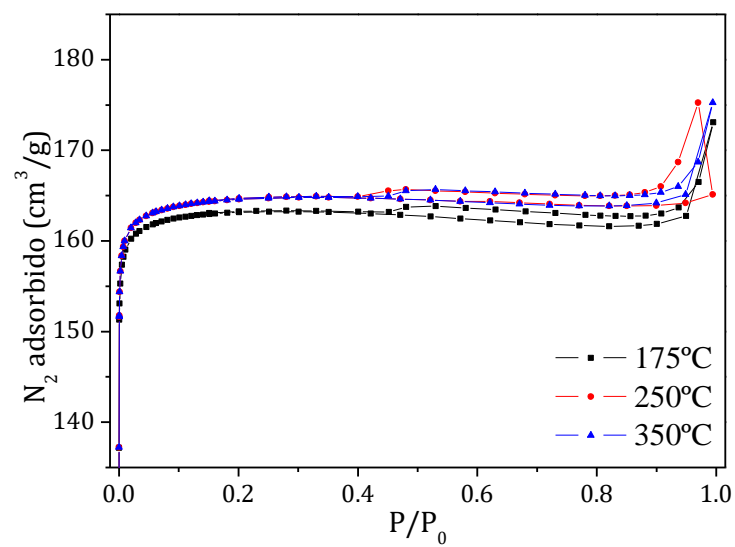


Figura 6.16. Isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C del adsorbente ADS-1c.

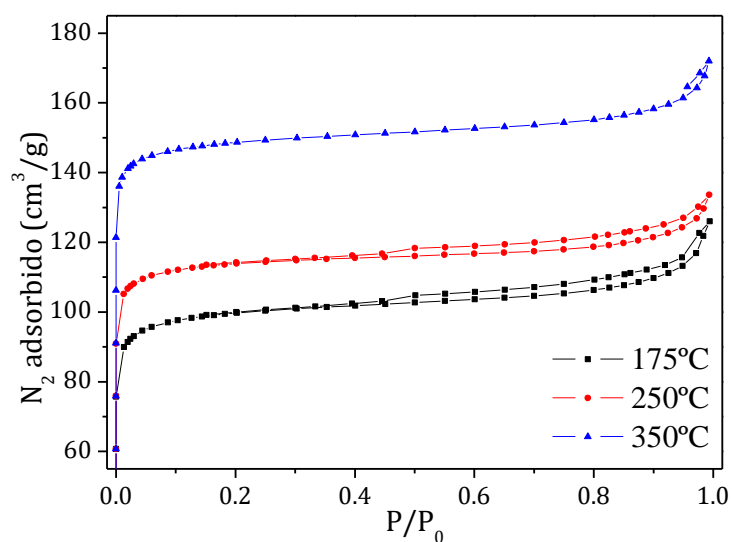


Figura 6.17. Isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C del adsorbente ADS-2.

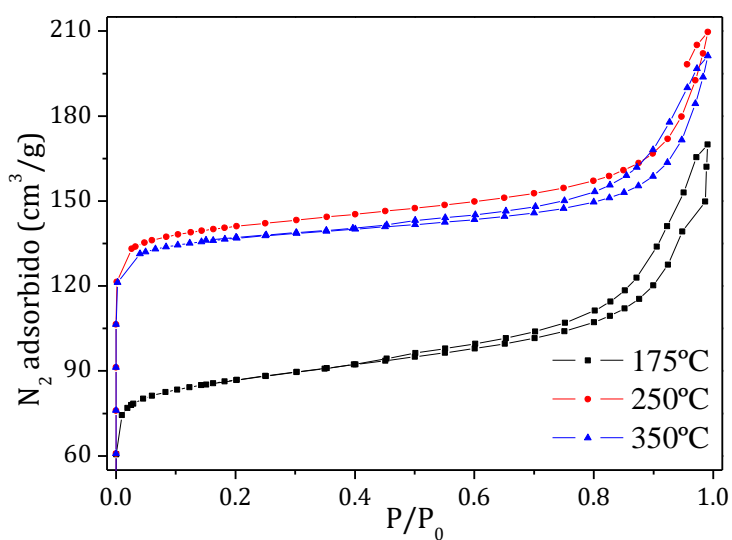


Figura 6.18. Isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C del adsorbente ADS-3.

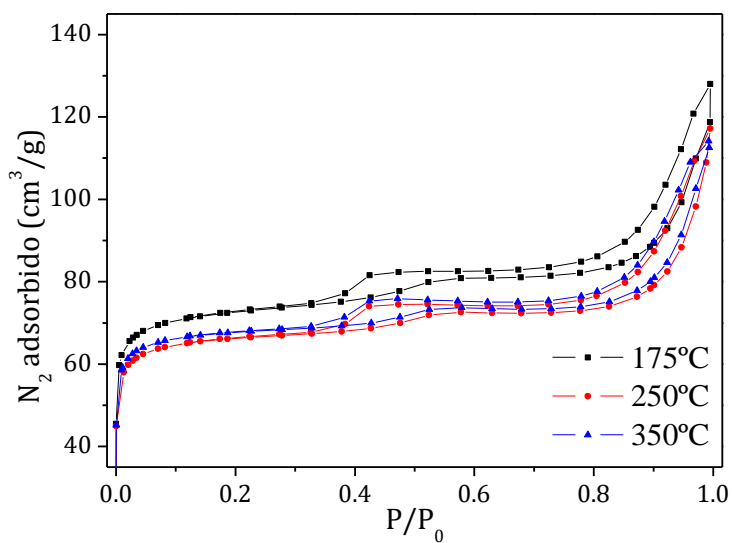


Figura 6.19. Isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C del adsorbente ADS-4.

En la Figura 6.20 se comparan las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de las muestras activadas a la temperatura de trabajo del proceso *Molex* (en la operación industrial el adsorbente no se somete a calcinación previa). Se puede observar que los adsorbentes ADS-1a, ADS-1b y ADS-1c presentan las mayores capacidades de adsorción, muy similares entre sí. Los tamices ADS-2, ADS-3 y ADS-4 presentan, por ese orden, capacidades de adsorción inferiores, que pueden estar relacionadas por contar con una mayor proporción de aglomerante en su formulación.

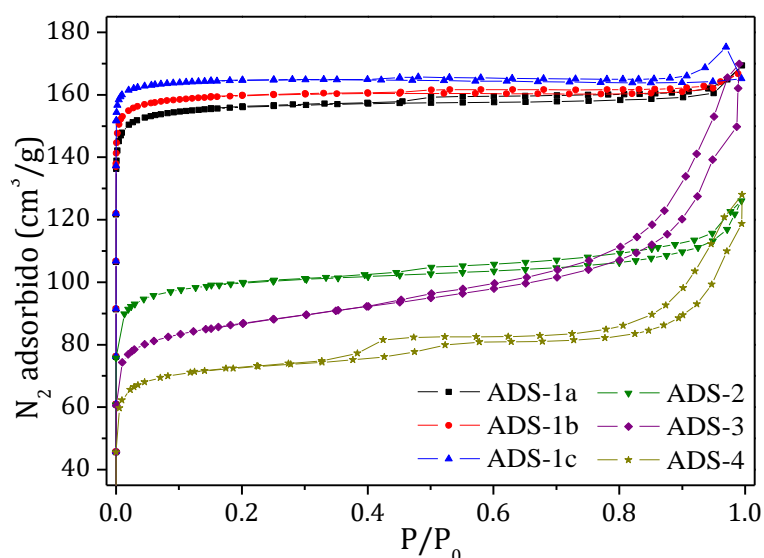


Figura 6.20. Comparación de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los adsorbentes calcinados a la temperatura de operación ($175\text{ }^{\circ}\text{C}$).

En la Tabla 6.4 se resumen las principales propiedades físicas calculadas a partir de la isoterma de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cabe destacar que los adsorbentes ADS-1a, ADS-1b y ADS-1c presentan unas propiedades prácticamente independientes de la temperatura, contando con una superficie específica y un volumen de microporos muy similares entre sí y superiores al resto de adsorbentes. El resto de adsorbentes presentan propiedades dependientes de la temperatura de activación. El adsorbente ADS-4 presenta unas propiedades significativamente peores que el resto de tamices.

Tabla 6.4. Superficie específica y volumen de poros calculados a partir de los resultados de las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C.

	Temperatura de activación (°C)	ADS-1a	ADS-1b	ADS-1c	ADS-2	ADS-3	ADS-4
Superficie específica (m²·g⁻¹)	175	553	566	582	328	288	231
	250	569	591	577	373	463	210
	350	575	595	582	487	445	214
Volumen de microporos (cm³·g⁻¹)	175	0.224	0.233	0.245	0.134	0.100	0.093
	250	0.230	0.245	0.244	0.159	0.190	0.088
	350	0.236	0.247	0.245	0.210	0.188	0.091

6.1.5. Análisis termogravimétrico (TG)

Para estudiar la estabilidad térmica de los materiales adsorbentes, estos se han sometido a análisis termogravimétricos (TG). En la Figura 6.21 se representa la variación de la masa de las muestras en función de la temperatura.

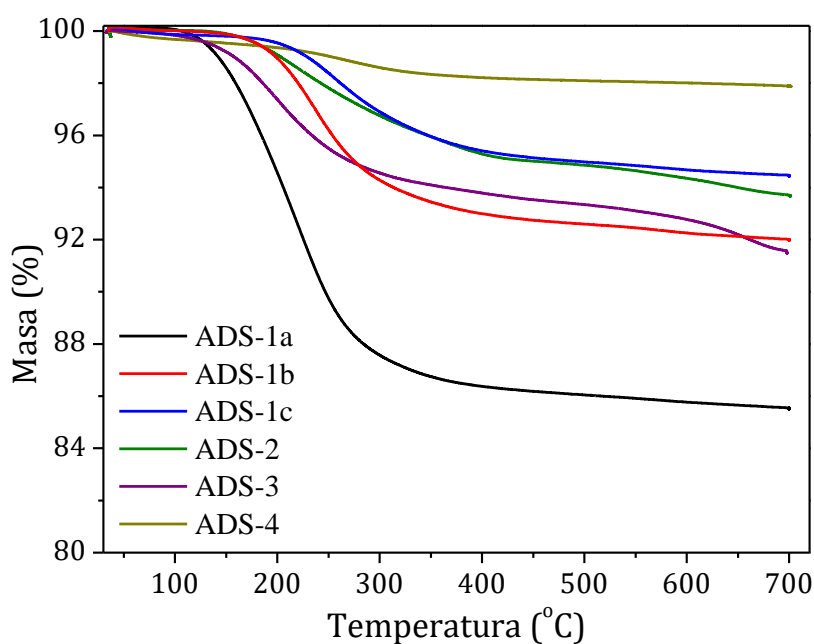


Figura 6.21. Análisis termogravimétrico de los adsorbentes estudiados.

En materiales zeolíticos, la pérdida de masa entre 100 °C y 350 °C se asocia habitualmente a la desorción del agua de solvatación de los cationes. La eliminación de agua entre estas temperaturas es responsable del incremento de superficie específica observado al aumentar la temperatura de calcinación en las isotermas de N₂ a -196 °C. La pérdida de masa que se produce a temperaturas mayores (a partir de 600 °C para

ADS-2 y ADS-3) se relaciona con la descomposición térmica del material (Tounsi *et al.*, 2009).

Comparativamente, se puede observar que el adsorbente que presenta un mayor contenido en agua es el ADS-1a, mientras que el adsorbente ADS-4 apenas presenta una pérdida de peso del 2% debido a la desorción de agua. Todos los adsorbentes son estables las temperaturas de operación y activación empleadas en la investigación, sin embargo, a partir de los 600 °C, se comienza a producir la descomposición térmica de los materiales ADS-2 y ADS-3, mientras que el resto de adsorbentes se mantienen estables.

6.2. Estudio comparativo de tamices moleculares

En este capítulo se presentan los resultados del estudio comparativo de adsorción realizado con los adsorbentes ADS-1a, ADS-2, ADS-3 y ADS-4. Se han realizado seis tipos de experimentos, cuyas condiciones aparecen detalladas en el Capítulo 4.3.2 (I):

- Experimentos de adsorción a saturación con la Mezcla A (C1)
- Experimentos de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A (C2)
- Experimentos de estabilidad (C3)
- Experimentos de adsorción a saturación con extracto de planta (C4)
- Experimentos cíclicos con extracto de planta (C5)
- Experimentos cíclicos con queroseno de planta (C6)

Cabe destacar que en los primeros ensayos realizados con el adsorbente ADS-4 se comprobó que este material presenta una capacidad de adsorción de parafinas lineales nula, por lo que se descartó como opción y no se realizó la caracterización completa. Por este motivo no se presentan los resultados obtenidos con el adsorbente ADS-4.

6.2.1. Procedimiento de cálculo de los parámetros característicos

En los próximos capítulos se presentan los parámetros característicos calculados a partir de los datos experimentales, que se definen como se describe a continuación:

Experimentos de adsorción hasta saturación (C1, C3)

- Tiempo de rotura (t_R , min). Tiempo al que comienza a detectarse en el efluente una concentración significativa de un determinado adsorbible (5% de la concentración en la alimentación).
- Tiempo muerto (t_{muerto} , min). Tiempo de rotura del trazador.
- Tiempo de residencia medio (t_{rsdc} , min). Tiempo medio que pasa una molécula no adsorbible introducida con la alimentación en el interior de la instalación. Se calcula mediante la siguiente expresión:

$$t_{rsdc} = t_F - \int_0^{t_F} \left(\frac{y}{y_0} \right)_{trazador} dt \quad (6.1)$$

- Pendiente de la curva de rotura ($Pdte.$, % peso \cdot min⁻¹). Derivada de la curva de rotura en su punto medio. Definida como:

$$Pdte. = (y_0 \cdot 100) \cdot \left. \frac{\partial(y/y_0)}{\partial t} \right|_{y/y_0=0,5} \quad (6.2)$$

- Capacidad de saturación (q_{ads} , kg/kg_{ads}). Masa adsorbida de un determinado componente por unidad de masa de adsorbente una vez alcanzada la saturación. La masa adsorbida se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$m_{ads} = \rho_m \cdot Q_V \cdot y_0 \cdot \left(\int_0^{t_F} \left(\frac{y}{y_0} \right)_{trazador} dt - \int_0^{t_F} \left(\frac{y}{y_0} \right) dt \right) \quad (6.3)$$

$$q_{ads} = \frac{m_{ads}}{M_{ads}} \quad (6.4)$$

donde:

m_{ads} : masa total adsorbida (g)

M_{ads} : masa de adsorbente empleada (g)

ρ_m : densidad de la mezcla líquida (g \cdot cm⁻³)

Q_V : caudal volumétrico (cm³ \cdot min⁻¹)

y_0 : fracción másica del componente en el alimento

y : fracción másica del componente en el efluente

t_F : tiempo final del experimento (min)

- Capacidad de adsorción a rotura (q_{rot} , kg/kg_{ads}). Masa adsorbida de un determinado componente por unidad de masa de adsorbente una vez alcanzado el tiempo de rotura. La masa de adsorbato retenida cuando se alcanzan las condiciones de rotura se calcula mediante la siguiente expresión:

$$m_{rot} = \rho_m \cdot Q_V \cdot y_0 \cdot (t_R - t_{muerto}) \quad (6.5)$$

$$q_{rot} = \frac{m_{rot}}{M_{ads}} \quad (6.6)$$

- Grado de saturación (GS , %). Nivel de aprovechamiento del adsorbente en el tiempo de rotura, calculado como la relación entre la capacidad de adsorción en condiciones de rotura y la capacidad de saturación:

$$GS = \frac{q_{rot}}{q_{ads}} \cdot 100 \quad (6.7)$$

- Grado de desactivación (GD , %). Calculado en los experimentos de estabilidad (C3) como la pérdida porcentual de capacidad de adsorción a saturación con respecto al primer ciclo:

$$GD = \frac{q_{ads, primer\ ciclo} - q_{ads}}{q_{ads, primer\ ciclo}} \cdot 100 \quad (6.8)$$

Experimentos de adsorción hasta rotura, lavado y desorción (C2)

- Capacidad de desorción (q_{des} , kg/kg_{ads}). Masa de un determinado componente eliminado durante la etapa de desorción por unidad de masa de adsorbente. La masa total desorbida se calcula mediante la siguiente expresión:

$$m_{des} = \rho_m \cdot Q_V \cdot \int_0^{t_F} y \cdot dt \quad (6.9)$$

$$q_{des} = \frac{m_{des}}{M_{ads}} \quad (6.10)$$

- Grado de recuperación (R , %). Proporción porcentual de la masa de un determinado componente recuperada en la etapa de desorción. Se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$R = \frac{q_{des}}{q_{rot}} \cdot 100 \quad (6.11)$$

- Primer momento de la curva de desorción (μ , min): tiempo medio de la curva. El primer momento se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\mu = \frac{\int_0^{t_F} y \cdot t \cdot dt}{\int_0^{t_F} y \cdot dt} \quad (6.12)$$

- Segundo momento de la curva de desorción (σ , min²): medida de la dispersión de los puntos de la curva de desorción. Viene dado por la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{\int_0^{t_F} y \cdot (t - \mu)^2 \cdot dt}{\int_0^{t_F} y \cdot dt} \quad (6.13)$$

- Velocidad de desorción (*Vel. des.*, (g/g_{ads})/min): cantidad desorbida de un determinado componente por unidad de tiempo. Se calcula como el cociente entre la capacidad de desorción y la raíz cuadrada del segundo momento de la curva de desorción:

$$Vel. des. = \frac{q_{des}}{\sqrt{\sigma}} \quad (6.14)$$

6.2.2. Experimentos de adsorción a saturación con la Mezcla A (C1)

En este experimento se obtienen las curvas de rotura de una mezcla de parafinas lineales compuesta por n-C₁₀, n-C₁₄ y n-C₁₆ en presencia de trimetilbenceno (TMB), empleado como trazador (mezcla A), utilizando isooctano como disolvente. En las Tablas 6.5 a 6.10 se muestran los parámetros característicos calculados para los adsorbentes ADS-1a, ADS-2 y ADS-3 calcinados a dos temperaturas de activación distintas (175 °C y 350 °C). En las Figuras 6.22 a 6.27 se muestran las curvas de rotura experimentales.

Tabla 6.5. Parámetros característicos del experimento de adsorción a saturación con la Mezcla A para el adsorbente ADS-1a activado a 175 °C.

Parámetro		n-C ₁₀	n-C ₁₄	n-C ₁₆	TOTAL
y ₀	% peso	0.70	0.70	0.70	2.10
² d(y/y ₀)/dt	min ⁻¹	0.191	0.128	0.052	0.124
Pdte.	(% peso)/min	0.134	0.090	0.036	0.260
¹ t _R	min	12.0	13.6	14.1	13.1
t _F	min	69	69	69	69
m _{ads}	g	0.115	0.238	0.701	1.054
q _{ads}	(g/g _z)·100	1.03	2.13	6.29	9.5
m _{rot}	g	0.228	0.274	0.287	0.79
q _{rot}	(g/g _z)·100	2.04	2.46	2.58	7.1
GS	%	198	115	41	75

¹y/y₀ = 0.05

²y/y₀ = 0.50

Variables de operación		
t _{muerto}	min	4.2
t _{rsdc}	min	6.3
ρ _m	g/mL	0.692
Q _v	mL/min	6.0
M _{ads}	g	11.15

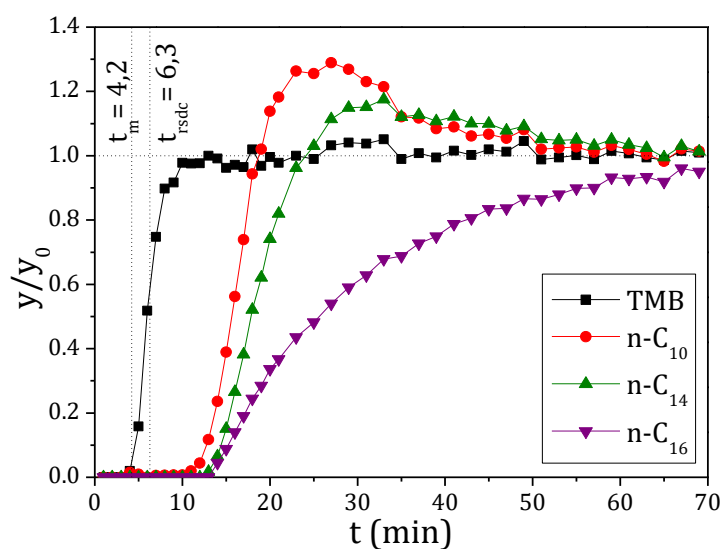


Figura 6.22. Curvas de rotura del experimento de adsorción a saturación con la Mezcla A para el adsorbente ADS-1a activado a 175 °C.

Tabla 6.6. Parámetros característicos del experimento de adsorción a saturación con la Mezcla A para el adsorbente ADS-1a activado a 350 °C.

Parámetro		n-C ₁₀	n-C ₁₄	n-C ₁₆	TOTAL
y_o	% peso	0.70	0.70	0.70	2.10
$^2d(y/y_o)/dt$	min ⁻¹	0.159	0.133	0.050	0.113
Pdte.	(% peso)/min	0.111	0.093	0.035	0.237
2t_R	min	13.4	14.7	15.1	14.3
t_F	min	69	69	69	69
m_{ads}	g	0.233	0.298	0.708	1.239
q_{ads}	(g/g _z)·100	2.09	2.67	6.35	11.1
m_{rot}	g	0.267	0.306	0.317	0.89
q_{rot}	(g/g _z)·100	2.40	2.75	2.84	8.0
GS	%	115	103	45	72

¹ $y/y_o = 0.05$

² $y/y_o = 0.50$

Variables de operación		
t_{muerto}	min	4.2
t_{rsdc}	min	6.1
ρ_m	g/mL	0.692
Q_v	mL/min	6.0
M_{ads}	g	11.15

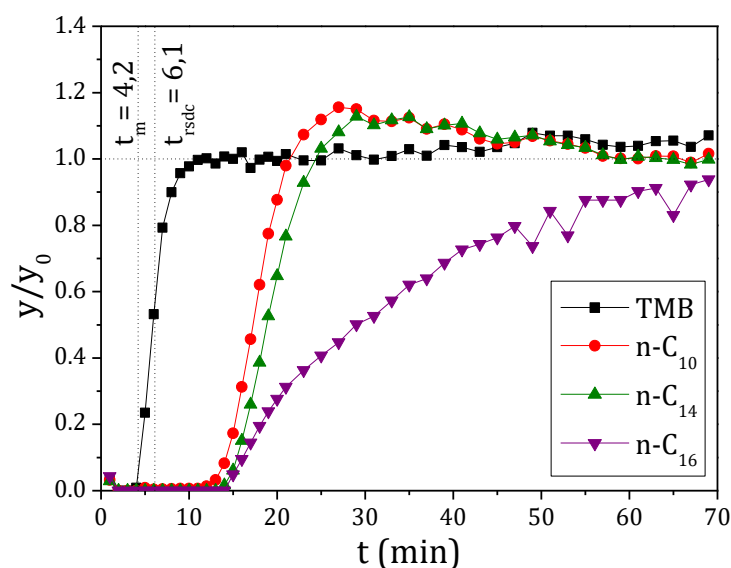


Figura 6.23. Curvas de rotura del experimento de adsorción a saturación con la Mezcla A para el adsorbente ADS-1a activado a 350 °C.

Tabla 6.7. Parámetros característicos del experimento de adsorción a saturación con la Mezcla A para el adsorbente ADS-2 activado a 175 °C.

Parámetro		n-C ₁₀	n-C ₁₄	n-C ₁₆	TOTAL
y _o	% peso	0.70	0.70	0.70	2.10
² d(y/y _o)/dt	min ⁻¹	0.193	0.092	0.092	0.125
Pdte.	(% peso)/min	0.135	0.064	0.064	0.263
¹ t _R	min	14.2	16.1	15.9	15.3
t _F	min	69	69	69	69
m _{ads}	g	0.178	0.515	0.632	1.326
q _{ads}	(g/g _z)·100	1.60	4.62	5.67	11.9
m _{rot}	g	0.279	0.333	0.327	0.94
q _{rot}	(g/g _z)·100	2.51	2.99	2.94	8.4
GS	%	157	65	52	71

¹ y/y_o = 0.05

² y/y_o = 0.50

Variables de operación		
t _{muerto}	min	4.6
t _{rsdc}	min	6.7
ρ _m	g/mL	0.692
Q _v	mL/min	6.0
M _{ads}	g	11.15

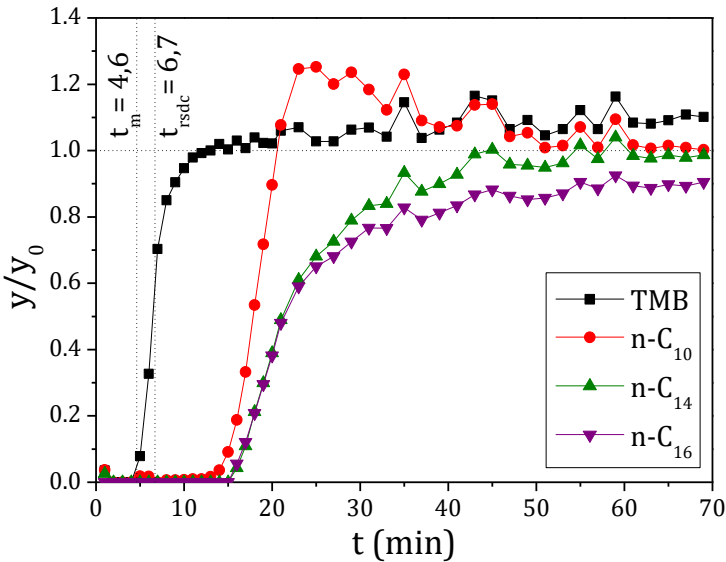


Figura 6.24. Curvas de rotura del experimento de adsorción a saturación con la Mezcla A para el adsorbente ADS-2 activado a 175 °C.

Tabla 6.8. Parámetros característicos del experimento de adsorción a saturación con la Mezcla A para el adsorbente ADS-2 activado a 350 °C.

Parámetro		n-C ₁₀	n-C ₁₄	n-C ₁₆	TOTAL
y_o	% peso	0.70	0.70	0.70	2.10
$^2d(y/y_o)/dt$	min ⁻¹	0.186	0.120	0.086	0.127
Pdte.	(% peso)/min	0.130	0.084	0.060	0.267
1t_R	min	15.2	17.0	17.5	16.5
t_F	min	69	69	69	69
m_{ads}	g	0.232	0.423	0.795	1.449
q_{ads}	(g/g _z)·100	2.08	3.79	7.13	13.0
m_{rot}	g	0.289	0.343	0.357	0.99
q_{rot}	(g/g _z)·100	2.59	3.08	3.20	8.9
GS	%	125	81	45	68

$^1y/y_o = 0.05$

$^2y/y_o = 0.50$

Variables de operación		
t_{muerto}	min	5.2
t_{rsdc}	min	7.7
ρ_m	g/mL	0.692
Q_v	mL/min	6.0
M_{ads}	g	11.15

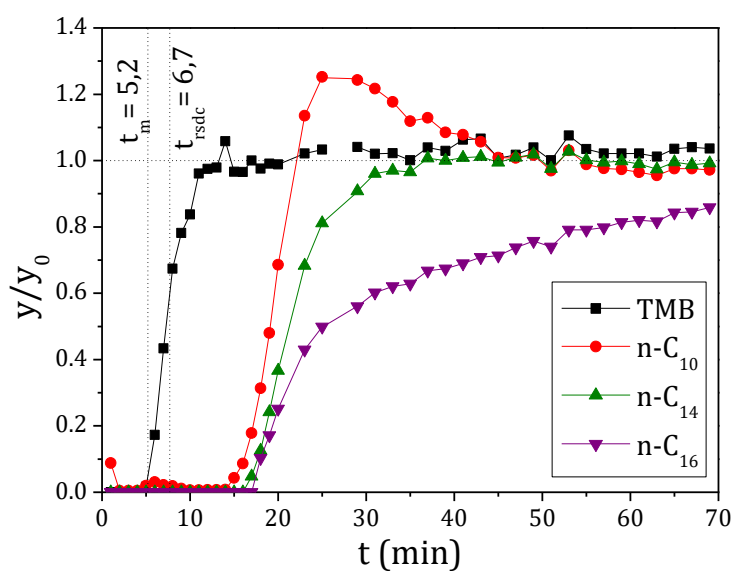


Figura 6.25. Curvas de rotura del experimento de adsorción a saturación con la Mezcla A para el adsorbente ADS-2 activado a 350 °C.

Tabla 6.9. Parámetros característicos del experimento de adsorción a saturación con la Mezcla A para el adsorbente ADS-3 activado a 175 °C.

Parámetro		n-C ₁₀	n-C ₁₄	n-C ₁₆	TOTAL
y_o	% peso	0.70	0.70	0.70	2.10
$^2d(y/y_o)/dt$	min ⁻¹	0.128	0.105	0.086	0.108
Pdte.	(% peso)/min	0.090	0.074	0.060	0.227
1t_R	min	11.3	10.2	8.7	9.6
t_F	min	69	69	69	69
m_{ads}	g	0.203	0.318	0.454	0.975
q_{ads}	(g/g _z)·100	1.82	2.85	4.07	8.7
m_{rot}	g	0.197	0.166	0.120	0.48
q_{rot}	(g/g _z)·100	1.77	1.49	1.07	4.3
GS	%	97	52	26	49

$^1y/y_o = 0.05$

$^2y/y_o = 0.50$

Variables de operación		
t_{muerto}	min	4.5
t_{rsdc}	min	6.9
ρ_m	g/mL	0.692
Q_v	mL/min	6.0
M_{ads}	g	11.15

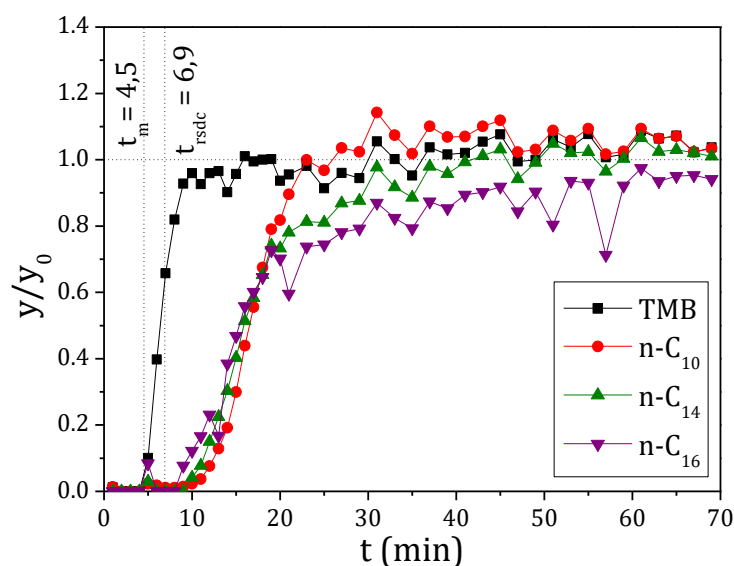


Figura 6.26. Curvas de rotura del experimento de adsorción a saturación con la Mezcla A para el adsorbente ADS-3 activado a 175 °C.

Tabla 6.10. Parámetros característicos del experimento de adsorción a saturación con la Mezcla A para el adsorbente ADS-3 activado a 350 °C.

Parámetro		n-C ₁₀	n-C ₁₄	n-C ₁₆	TOTAL
y_o	% peso	0.70	0.70	0.70	2.10
²d(y/y_o)/dt	min ⁻¹	0.138	0.103	0.102	0.102
Pdte.	(% peso)/min	0.097	0.072	0.071	0.214
¹t_R	min	11.0	9.8	8.6	9.3
t_F	min	69	69	69	69
m_{ads}	g	0.244	0.305	0.397	0.946
q_{ads}	(g/g _z)·100	2.19	2.73	3.56	8.5
m_{rot}	g	0.188	0.154	0.119	0.46
q_{rot}	(g/g _z)·100	1.69	1.38	1.07	4.1
GS	%	77	50	30	49

¹y/y_o = 0.05

²y/y_o = 0.50

Variables de operación

t_{muerto}	min	4.5
t_{rsdc}	min	8.1
ρ_m	g/mL	0.692
Q_v	mL/min	6.0
M_{ads}	g	11.15

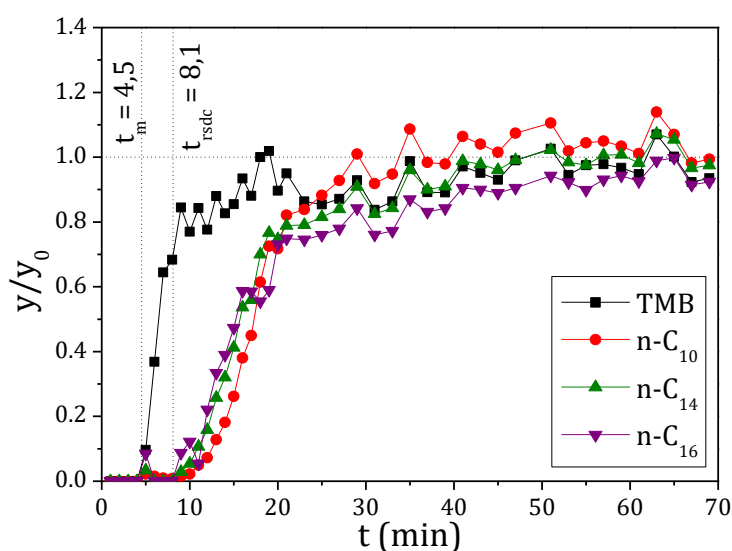


Figura 6.27. Curvas de rotura del experimento de adsorción a saturación con la Mezcla A para el adsorbente ADS-3 activado a 350 °C.

Se puede observar una tendencia general por la cual las parafinas de cadena más corta presentan velocidades de difusión superiores. Así mismo, las parafinas de mayor longitud presentan una mayor afinidad por la zeolita 5A, que se manifiesta en su mayor capacidad de adsorción a saturación (Ruthven, 2012; Boulfelfel *et al.*, 2015; Daems *et al.*, 2007).

La mayor afinidad de las parafinas de cadena más larga provoca que las parafinas de menor masa molecular se vean desplazadas en algunos casos por la adsorción del n-C₁₆, alcanzando concentraciones en el efluente superiores a la concentración alimentada. En el caso del ADS-1a, se puede observar que n-C₁₀ y n-C₁₄ se ven claramente desplazados por la adsorción del n-C₁₆. En el tamiz ADS-2 únicamente se produce el desplazamiento del n-C₁₀, mientras que en el tamiz ADS-3 no se observa ningún desplazamiento. Este comportamiento indica que el tamiz más selectivo hacia las parafinas de cadena más larga es el tamiz ADS-1a, lo que se corrobora atendiendo a las capacidades de adsorción a saturación.

Por otra parte, puede observarse que las velocidades de difusión son mayores para n-C₁₀, seguida de n-C₁₄ y, finalmente, n-C₁₆. Este hecho se da en los tres tamices estudiados y responde al hecho de que un menor tamaño de parafina ocasiona que esta encuentre menos limitaciones difusionales (Boulfelfel *et al.*, 2015; Ruthven, 2012). Los adsorbentes ADS-1a y ADS-2 presentan velocidades de difusión sin diferencias significativas, pero por encima del ADS-3. Esto puede deberse a que este último adsorbente presente un tamaño de poro inferior al resto de tamices estudiados, en consonancia con el menor contenido en calcio que se observó para este adsorbente durante su caracterización físico-química.

En la Figura 6.28 se comparan las curvas de rotura totales y en la Tabla 6.11 se recogen los parámetros más importantes calculados de los tres adsorbentes estudiados.

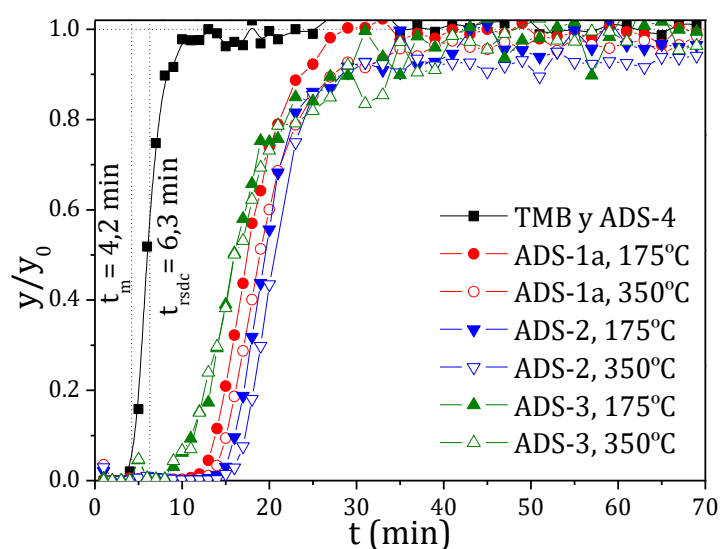


Figura 6.28. Comparación de las curvas de rotura totales de los experimentos de adsorción a saturación con la Mezcla A para los adsorbentes ADS-1a, ADS-2 y ADS-3.

Tabla 6.11. Comparación de los parámetros característicos de la curva de parafinas totales de los experimentos de adsorción a saturación la mezcla A para los adsorbentes ADS-1a, ADS-2 y ADS-3.

Parámetro		ADS-1a		ADS-2		ADS-3	
		175°C	350°C	175°C	350°C	175°C	350°C
y_o	% peso	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10
$^2d(y/y_o)/dt$	min ⁻¹	0.124	0.113	0.125	0.127	0.108	0.102
Pdte.	(% peso)/min	0.260	0.237	0.263	0.267	0.227	0.214
1t_R	min	13.1	14.3	15.3	16.5	9.6	9.3
t_F	min	69	69	69	69	69	69
m_{ads}	g	1.054	1.239	1.326	1.449	0.974	0.946
q_{ads}	(g/g _z)*100	9.5	11.1	11.9	13.0	8.7	8.5
m_{rot}	g	0.79	0.89	0.94	0.99	0.44	0.41
q_{rot}	(g/g _z)*100	7.1	8.0	8.4	8.9	4.0	3.7
GS	%	75	72	71	68	45	44

¹ $y/y_o = 0.05$

² $y/y_o = 0.50$

El tamiz que presenta una mayor capacidad de adsorción a saturación es el ADS-2, seguido de ADS-1a y ADS-3. Esto se refleja también en los menores tiempos de rotura para los adsorbentes con menor capacidad. La diferente capacidad de adsorción apunta, asimismo, a un menor tamaño de poro del adsorbente ADS-3.

En cuanto al efecto de la temperatura de activación, se puede observar que el aumento de esta conlleva un incremento en la capacidad de adsorción a saturación en todos los casos. Este hecho está relacionado con la eliminación de una mayor parte del contenido en agua del material, como se observó en los análisis termogravimétricos (Figura 6.21).

6.2.3. Experimentos de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A (C2)

En este experimento se alimenta la mezcla A (n-C₁₀, n-C₁₄ y n-C₁₆ en presencia de TMB como trazador), pero en este caso la adsorción se detiene en el punto de rotura (9 minutos), y se procede a una etapa de lavado con el disolvente (9 minutos) y la posterior desorción de las parafinas lineales alimentando al lecho la mezcla de desorción (Mezcla G, constituida por n-pentano/isooctano al 60/40% en peso) durante 27 minutos. En las Tablas 6.12 a 6.17 se muestran los parámetros característicos calculados para los adsorbentes ADS-1a, ADS-2 y ADS-3 calcinados a dos temperaturas de activación distintas (175 °C y 350 °C). En las Figuras 6.29 a 6.34 se muestran las campanas de desorción experimentales.

Tabla 6.12. Parámetros característicos del experimento de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A para el adsorbente ADS-1a activado a 175 °C.

Parámetro		n-C ₁₀	n-C ₁₄	n-C ₁₆	TOTAL
y _o	% peso	0.70	0.70	0.70	2.10
m _{ads}	g	0.26	0.26	0.26	0.78
m _{des}	g	0.26	0.26	0.26	0.78
q _{rot}	(g/g _z)·100	2.35	2.35	2.35	7.04
q _{des}	(g/g _z)·100	2.38	2.43	2.43	7.2
R	%	100	100	100	100
μ	min	5.2	7.0	7.3	7.6
σ	min ²	6.4	6.5	8.4	7.9
Vel. des.	(g/g*100)/min	0.94	0.95	0.84	2.58

Variables de operación

t _{ads}	min	9.0
t _{muerto}	min	4.2
t _{des}	min	79.0
M _{ads}	g	11.15
Q _{v ads}	mL/min	6.00
Q _{v des}	mL/min	6.00
ρ _{m,ads}	g/mL	0.692
ρ _{m,des}	g/mL	0.670

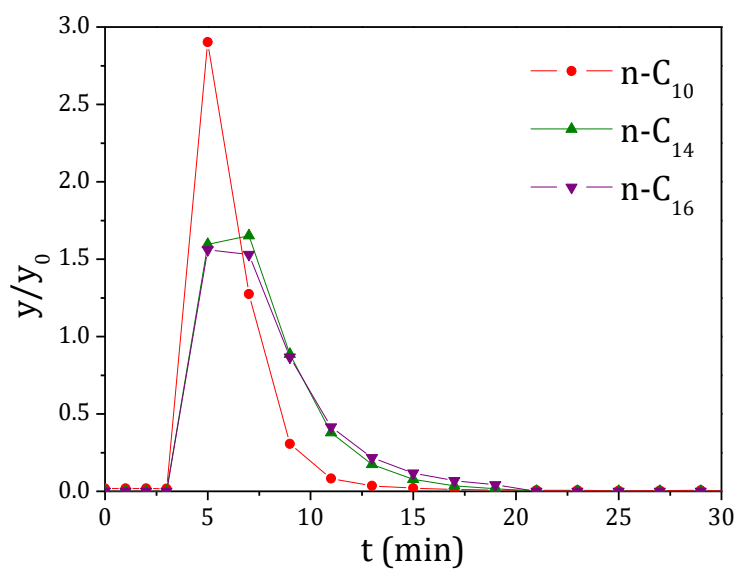


Figura 6.29. Campanas de desorción del experimento de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A para el adsorbente ADS-1a activado a 175 °C.

Tabla 6.13. Parámetros característicos del experimento de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A para el adsorbente ADS-1a activado a 350 °C.

Parámetro		n-C ₁₀	n-C ₁₄	n-C ₁₆	TOTAL
y _o	% peso	0.70	0.70	0.70	2.10
m _{ads}	g	0.26	0.26	0.26	0.78
m _{des}	g	0.26	0.26	0.26	0.78
q _{rot}	(g/g _z)·100	2.35	2.35	2.35	7.04
q _{des}	(g/g _z)·100	2.53	2.44	2.35	7.3
R	%	100	100	100	100
μ	min	6.1	7.8	8.3	7.4
σ	min ²	4.4	7.2	9.6	7.8
Vel. des.	(g/g*100)/min	1.21	0.91	0.76	2.62

Variables de operación

t _{ads}	min	9.0
t _{muerto}	min	4.2
t _{des}	min	79.0
M _{ads}	g	11.15
Q _{v ads}	mL/min	6.00
Q _{v des}	mL/min	6.00
ρ _{m,ads}	g/mL	0.692
ρ _{m,des}	g/mL	0.670

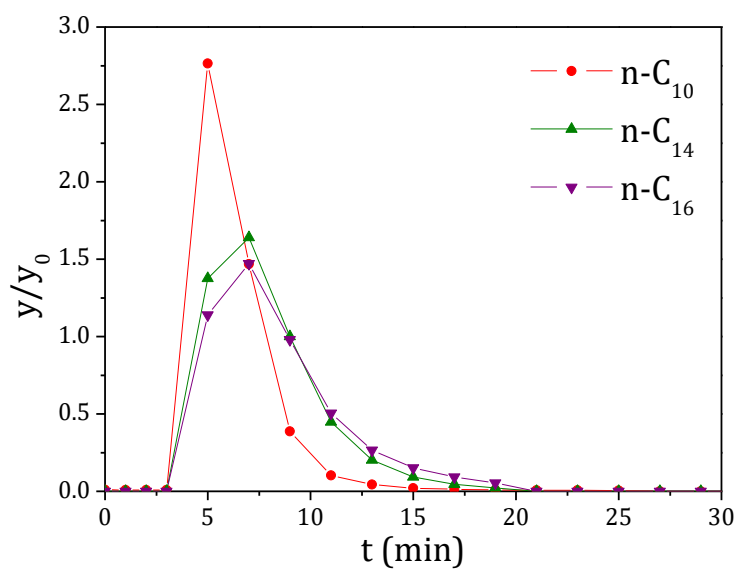


Figura 6.30. Campanas de desorción del experimento de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A para el adsorbente ADS-1a activado a 350 °C.

Tabla 6.14. Parámetros característicos del experimento de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A para el adsorbente ADS-2 activado a 175 °C.

Parámetro		n-C ₁₀	n-C ₁₄	n-C ₁₆	TOTAL
y _o	% peso	0.70	0.70	0.70	2.10
m _{ads}	g	0.26	0.26	0.26	0.78
m _{des}	g	0.26	0.26	0.26	0.78
q _{rot}	(g/g _z)·100	2.35	2.35	2.35	7.04
q _{des}	(g/g _z)·100	2.49	2.42	2.31	7.2
R	%	100	100	98	99
μ	min	6.3	9.6	10.2	8.7
σ	min ²	5.9	22.7	30.1	22.1
Vel. des.	(g/g*100)/min	1.03	0.51	0.42	1.54

Variables de operación

t _{ads}	min	9.0
t _{muerto}	min	4.6
t _{des}	min	79.0
M _{ads}	g	11.15
Q _{v ads}	mL/min	6.00
Q _{v des}	mL/min	5.00
ρ _{m,ads}	g/mL	0.692
ρ _{m,des}	g/mL	0.670

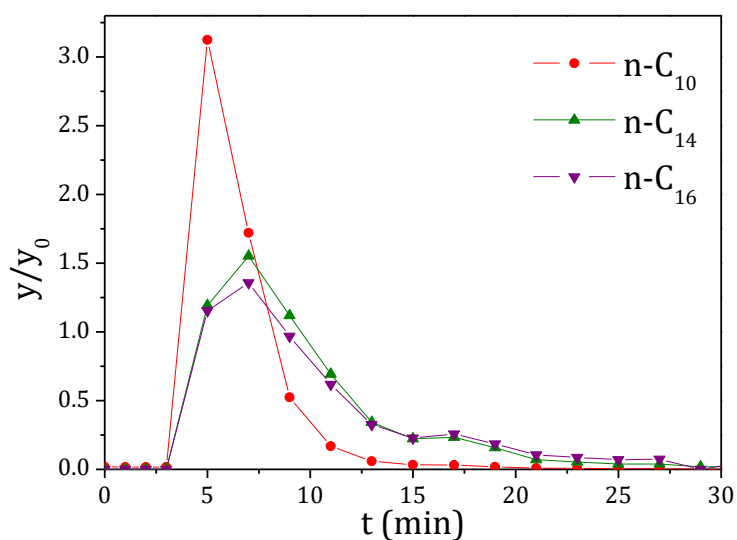


Figura 6.31. Campanas de desorción del experimento de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A para el adsorbente ADS-2 activado a 175 °C.

Tabla 6.15. Parámetros característicos del experimento de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A para el adsorbente ADS-2 activado a 350 °C.

Parámetro		n-C ₁₀	n-C ₁₄	n-C ₁₆	TOTAL
y _o	% peso	0.70	0.70	0.70	2.10
m _{ads}	g	0.26	0.26	0.26	0.78
m _{des}	g	0.26	0.26	0.26	0.78
q _{rot}	(g/g _z)·100	2.35	2.35	2.35	7.04
q _{des}	(g/g _z)·100	2.65	2.44	2.31	7.4
R	%	100	100	98	99
μ	min	6.4	9.0	9.8	8.3
σ	min ²	5.4	16.3	22.7	16.5
Vel. des.	(g/g*100)/min	1.15	0.60	0.48	1.82

Variables de operación

t _{ads}	min	9.0
t _{muerto}	min	4.2
t _{des}	min	79.0
M _{ads}	g	11.15
Q _{v ads}	mL/min	6.00
Q _{v des}	mL/min	6.00
ρ _{m,ads}	g/mL	0.692
ρ _{m,des}	g/mL	0.670

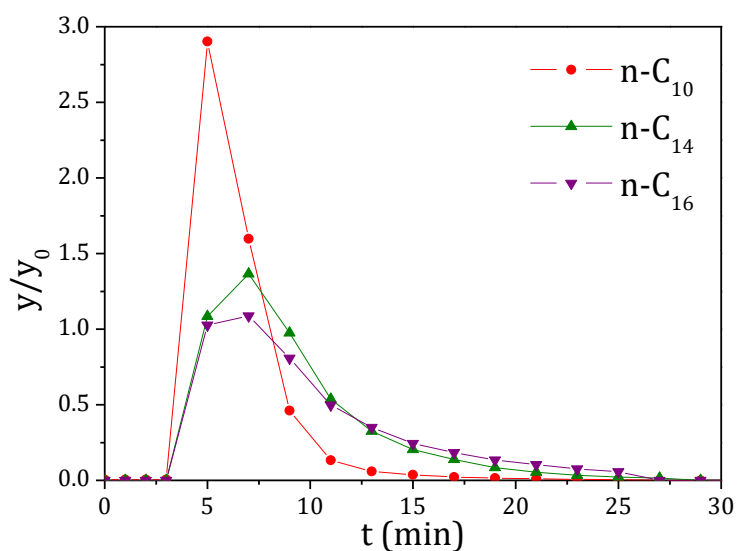


Figura 6.32. Campanas de desorción del experimento de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A para el adsorbente ADS-2 activado a 350 °C.

Tabla 6.16. Parámetros característicos del experimento de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A para el adsorbente ADS-3 activado a 175 °C.

Parámetro		n-C ₁₀	n-C ₁₄	n-C ₁₆	TOTAL
y_o	% peso	0.70	0.70	0.70	2.10
m_{ads}	g	0.26	0.26	0.26	0.78
m_{des}	g	0.26	0.24	0.21	0.71
q_{rot}	(g/g _z)·100	2.35	2.35	2.35	7.04
q_{des}	(g/g _z)·100	2.40	2.16	1.84	6.4
R	%	100	92	78	91
μ	min	6.7	9.4	10.2	8.6
σ	min ²	8.5	21.2	27.0	20.3
Vel. des.	(g/g*100)/min	0.83	0.47	0.35	1.42

Variables de operación		
t_{ads}	min	9.0
t_{muerto}	min	4.5
t_{des}	min	79.0
M_{ads}	g	11.15
$Q_{v ads}$	mL/min	6.00
$Q_{v des}$	mL/min	6.00
$\rho_{m,ads}$	g/mL	0.692
$\rho_{m,des}$	g/mL	0.670

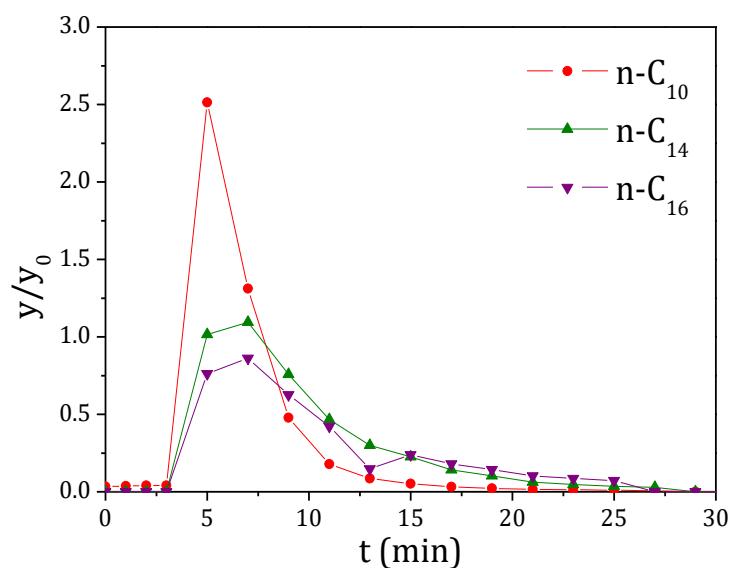


Figura 6.33. Campanas de desorción del experimento de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A para el adsorbente ADS-3 activado a 175 °C.

Tabla 6.17. Parámetros característicos del experimento de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A para el adsorbente ADS-3 activado a 350 °C.

Parámetro		n-C ₁₀	n-C ₁₄	n-C ₁₆	TOTAL
y_0	% peso	0.70	0.70	0.70	2.10
m_{ads}	g	0.26	0.26	0.26	0.78
m_{des}	g	0.26	0.23	0.19	0.69
q_{rot}	(g/g _z)·100	2.35	2.35	2.35	7.04
q_{des}	(g/g _z)·100	2.43	2.07	1.71	6.2
R	%	100	88	73	88
μ	min	7.5	11.0	12.8	10.2
σ	min ²	13.1	31.5	47.2	33.4
Vel. des.	(g/g*100)/min	0.67	0.37	0.25	1.07

Variables de operación

t_{ads}	min	9.0
t_{muerto}	min	4.5
t_{des}	min	79.0
M_{ads}	g	11.15
$Q_{v ads}$	mL/min	6.00
$Q_{v des}$	mL/min	6.00
$\rho_{m,ads}$	g/mL	0.692
$\rho_{m,des}$	g/mL	0.670

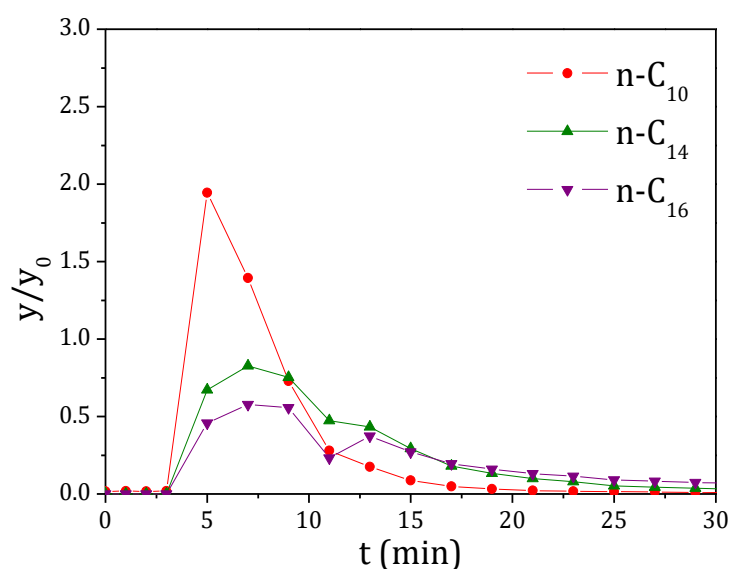


Figura 6.34. Campanas de desorción del experimento de adsorción a rotura y posterior desorción con la Mezcla A para el adsorbente ADS-3 activado a 350 °C.

En todos los casos se observa la rápida desorción de la parafina n-C₁₀ producida por la adsorción de n-C₅. Las parafinas de cadena más larga se desorben más lentamente debido a las limitaciones difusionales y a la mayor afinidad del tamiz molecular por estas parafinas.

En la Tabla 6.18 se comparan los parámetros calculados para los tres adsorbentes en estos experimentos y en la Figura 6.35 se muestran las campanas de desorción de parafinas totales.

Tabla 6.18. Comparación de los parámetros característicos de los experimentos de adsorción a rotura y posterior desorción con la mezcla A para los adsorbentes ADS-1a, ADS-2 y ADS-3.

Parámetro		ADS-1a		ADS-2		ADS-3	
		175 °C	350 °C	175 °C	350 °C	175 °C	350 °C
y_0	% peso	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10
m_{ads}	g	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
m_{des}	g	0.78	0.78	0.78	0.78	0.71	0.69
q_{rot}	(g/g _z)·100	7.04	7.04	7.04	7.04	7.04	7.04
q_{des}	(g/g _z)·100	7.2	7.3	7.2	7.4	6.4	6.2
R	%	100	100	100	100	91	88
μ	min	7.6	7.4	8.7	8.3	8.6	10.2
σ	min ²	7.9	7.8	22.1	16.5	20.3	33.4
Vel. des.	(g/g·100)/min	2.58	2.62	1.54	1.82	1.42	1.07

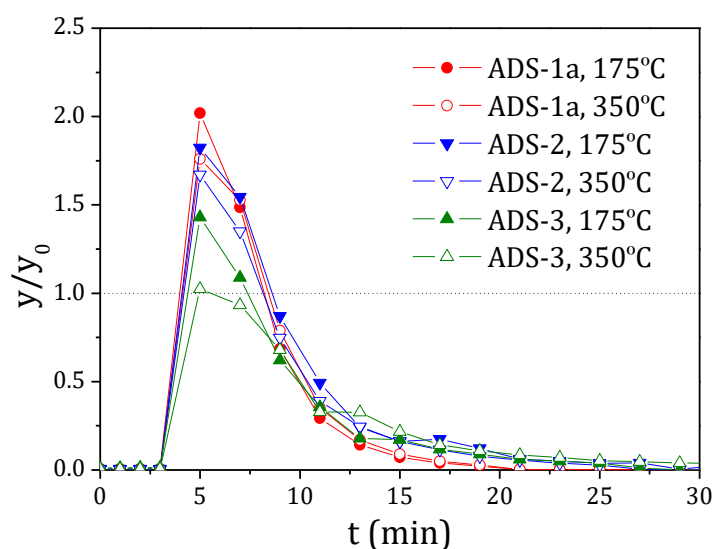


Figura 6.35. Comparación de las campanas de desorción totales de los experimentos de adsorción a rotura y posterior desorción con la mezcla A para los adsorbentes ADS-1a, ADS-2 y ADS-3.

El adsorbente ADS-3 presenta unas campanas de adsorción menos pronunciadas, con velocidades de desorción significativamente más lentas que el resto de adsorbentes. Así, mientras que en el resto de adsorbentes se ha producido la desorción total de las parafinas a los treinta minutos, en el caso del ADS-3 no se logran desorber completamente. Este puede deberse al menor tamaño de poro de este adsorbente por su menor contenido en calcio.

El adsorbente ADS-1a presenta las mayores velocidades de desorción entre los adsorbentes comparados debido a una menor afinidad de este material hacia las parafinas lineales. La mayor interacción del adsorbente ADS-2 con las parafinas se refleja en unas campanas de desorción de menor altura y velocidades de difusión más lentas.

Atendiendo al efecto de la temperatura de activación, se observa un distinto comportamiento en función del adsorbente. El material ADS-1a no se ve significativamente afectado por la temperatura de activación. En el caso del adsorbente ADS-2 la velocidad de desorción se incrementa con el aumento de la temperatura de activación, debido a la eliminación de un mayor contenido de agua que libera la estructura porosa del tamiz. Para el adsorbente ADS-3 el aumento de la temperatura de activación ocasiona una disminución de la velocidad de difusión, probablemente debido a modificaciones en su estructura.

6.2.4. Experimentos de estabilidad (C3)

En este experimento se obtienen curvas de rotura de $n\text{-C}_{10}$, que se alimenta junto con moléculas causantes de desactivación en la mezcla B. Esta mezcla incluye una olefina (α -dodeceno) y una cicloolefina (ciclohexeno), moléculas conocidas por causar desactivación de adsorbentes por promover las reacciones de polimerización y la formación de coque (Towfighi *et al.*, 2002; Guisnet, M Magnoux, 1989; Cao *et al.*, 2014). Las curvas de rotura se obtienen, para un mismo adsorbente, en cinco ciclos, entre los cuales se realiza la regeneración del lecho por medio de una corriente de nitrógeno a la temperatura de activación.

En las Tablas 6.19 a 6.24 se muestran los parámetros característicos calculados a partir de los resultados de los experimentos de estabilidad. En las Figuras 6.36 a 6.41 se muestran las curvas de rotura experimentales en los cinco ciclos de los experimentos de desactivación.

Tabla 6.19. Parámetros característicos del experimento de estabilidad para el adsorbente ADS-1a activado a 175 °C.

Parámetro		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
$y_{o,n-C10}$	% peso	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
$^1d(y/y_o)/dt$	min	0.085	0.075	0.055	0.044	0.031
Pdte.	(% peso)/min	0.169	0.150	0.110	0.088	0.062
2t_R	min	14.4	12.5	5.7	4.3	4.3
t_F	min	69	69	69	69	69
m_{ads}	g	1.31	1.17	1.10	0.99	0.79
q_{ads}	(g/g _z)·100	11.7	10.5	9.84	8.91	7.06
m_{rot}	g	0.86	0.70	0.13	0.00	0.00
q_{rot}	(g/g _z)·100	7.67	6.25	1.20	0.02	0.02
GD	%	-	10.3	16.2	24.1	39.9
GS	%	65.3	59.3	12.1	0.3	0.3

$^1y/y_o = 0.50$

$^2y/y_o = 0.05$

Variables de operación		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
t_{muerto}	min	4.1	4.1	4.1	4.3	4.3
ρ_m	g/mL	0.694	0.694	0.694	0.694	0.694
$Q_{alimento}$	mL/min	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
M_{ads}	g	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15
$t_{rsdc,medio}$	min	6.3				

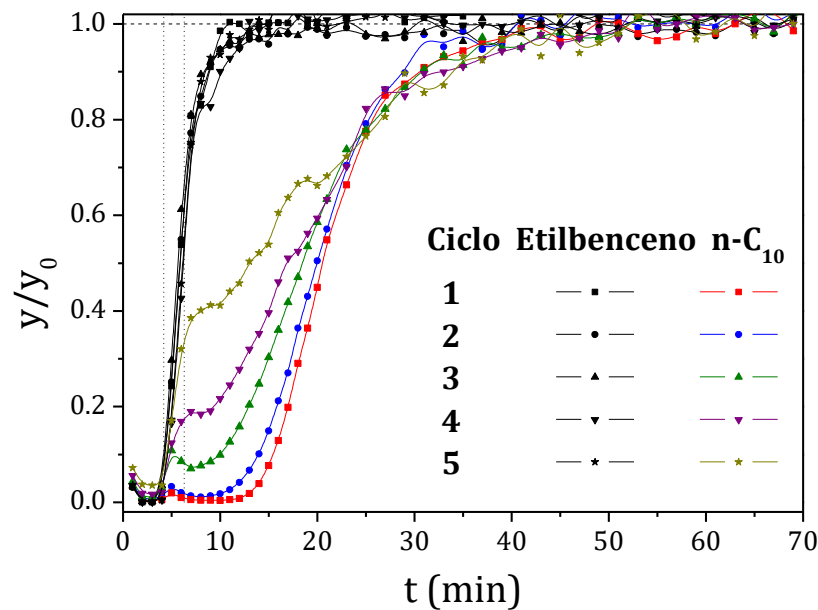


Figura 6.36. Curvas de rotura de los sucesivos ciclos del experimento de estabilidad con el adsorbente ADS-1a activado a 175 °C.

Tabla 6.20. Parámetros característicos del experimento de estabilidad para el adsorbente ADS-1a activado a 350 °C.

Parámetro		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
$y_{0,n-C10}$	% peso	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
$^1d(y/y_0)/dt$	min	0.084	0.075	0.055	0.053	0.044
Pdte.	(% peso)/min	0.168	0.150	0.110	0.106	0.088
2t_R	min	17.9	16.0	13.7	10.3	8.0
t_F	min	69	69	69	69	69
m_{ads}	g	1.54	1.39	1.32	1.20	1.34
q_{ads}	(g/g _z)·100	13.8	12.5	11.87	10.73	12.05
m_{rot}	g	1.10	0.96	0.78	0.49	0.30
q_{rot}	(g/g _z)·100	9.86	8.63	6.98	4.38	2.69
GD	%	-	9.3	13.8	22.1	12.6
GS	%	71.5	69.1	58.8	40.8	22.3

$^1y/y_0 = 0.50$

$^2y/y_0 = 0.05$

Variables de operación		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
t_{muerto}	min	4.7	4.4	4.4	4.4	4.4
ρ_m	g/mL	0.694	0.694	0.694	0.694	0.694
$Q_{alimento}$	mL/min	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
M_{ads}	g	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15
$t_{rsdc,medio}$	min	6.6				

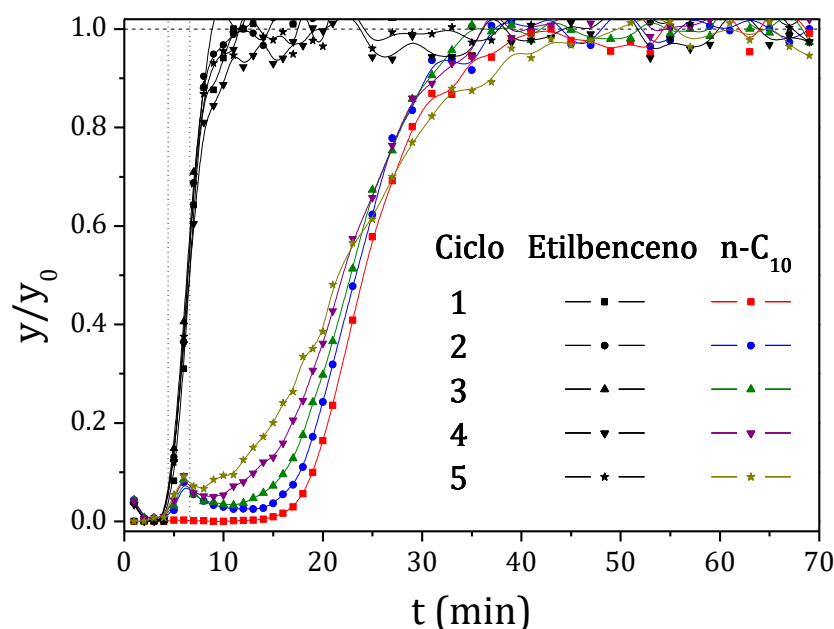


Figura 6.37. Curvas de rotura de los sucesivos ciclos del experimento de estabilidad con el adsorbente ADS-1a activado a 350 °C.

Tabla 6.21. Parámetros característicos del experimento de estabilidad para el adsorbente ADS-2 activado a 175 °C.

Parámetro		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
$y_{0,n-C10}$	% peso	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
$^1d(y/y_0)/dt$	min	0.123	0.126	0.126	0.113	0.104
Pdte.	(% peso)/min	0.246	0.252	0.252	0.226	0.208
2t_R	min	14.9	14.2	13.4	12.3	11.0
t_F	min	69	69	69	69	69
m_{ads}	g	1.28	1.28	1.15	1.15	0.98
q_{ads}	(g/g _z)·100	11.4	11.5	10.28	10.35	8.79
m_{rot}	g	0.88	0.83	0.76	0.67	0.57
q_{rot}	(g/g _z)·100	7.92	7.46	6.82	6.03	5.08
GD	%	-	-0.5	10.2	9.5	23.2
GS	%	69.3	64.9	66.4	58.2	57.8

$^1y/y_0 = 0.50$

$^2y/y_0 = 0.05$

Variables de operación		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
t_{muerto}	min	4.2	4.2	4.3	4.2	4.2
ρ_m	g/mL	0.694	0.694	0.694	0.694	0.694
$Q_{alimento}$	mL/min	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
M_{ads}	g	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15
$t_{rsdc,medio}$	min	6.4				

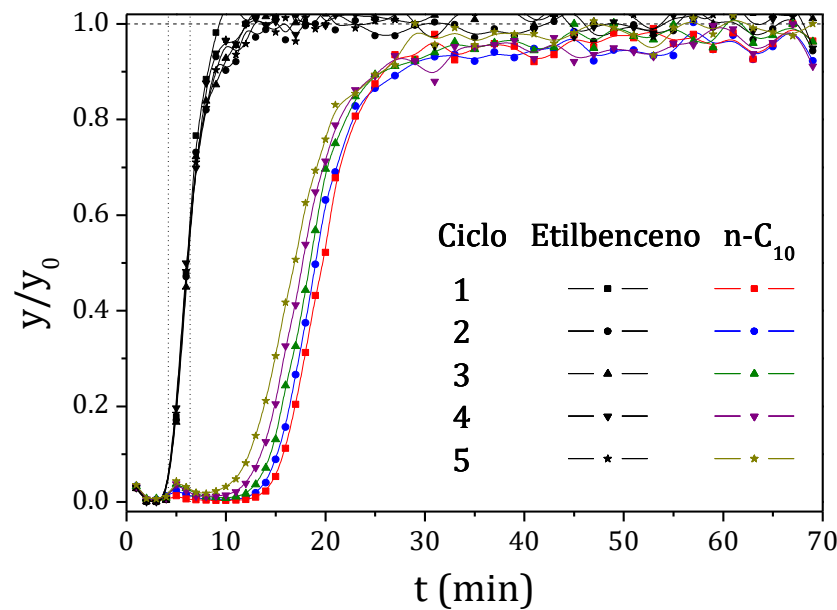


Figura 6.38. Curvas de rotura de los sucesivos ciclos del experimento de estabilidad con el adsorbente ADS-2 activado a 175 °C.

Tabla 6.22. Parámetros característicos del experimento de estabilidad para el adsorbente ADS-2 activado a 350 °C.

Parámetro		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
$y_{0,n-C10}$	% peso	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
$^1d(y/y_0)/dt$	min	0.119	0.126	0.118	0.125	0.136
Pdte.	(% peso)/min	0.238	0.252	0.236	0.250	0.272
2t_R	min	17.9	16.5	16.1	15.6	15.0
t_F	min	69	69	69	69	69
m_{ads}	g	1.39	1.32	1.25	1.29	1.14
q_{ads}	(g/g _z)·100	12.5	11.8	11.20	11.59	10.23
m_{rot}	g	1.13	1.02	0.99	0.94	0.90
q_{rot}	(g/g _z)·100	10.11	9.11	8.84	8.45	8.07
GD	%	-	5.5	10.4	7.3	18.2
GS	%	80.9	77.2	78.9	72.9	78.9

$^1y/y_0 = 0.50$

$^2y/y_0 = 0.05$

Variables de operación		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
t_{muerto}	min	4.4	4.3	4.3	4.3	4.2
ρ_m	g/mL	0.694	0.694	0.694	0.694	0.694
$Q_{alimento}$	mL/min	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
M_{ads}	g	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15
$t_{rsdc,medio}$	min	6.5				

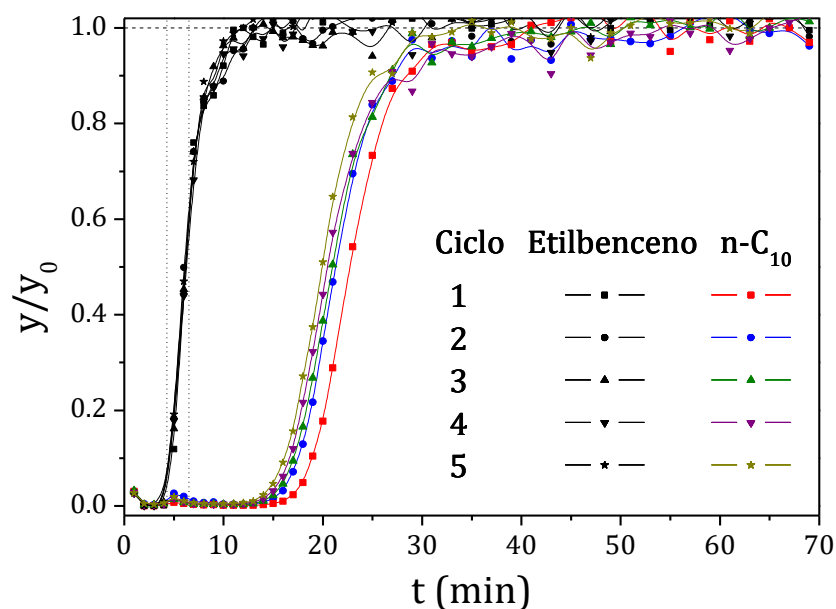


Figura 6.39. Curvas de rotura de los sucesivos ciclos del experimento de estabilidad con el adsorbente ADS-2 activado a 350 °C

Tabla 6.23. Parámetros característicos del experimento de estabilidad para el adsorbente ADS-3 activado a 175 °C.

Parámetro		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
$y_{0,n-C10}$	% peso	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
$^1d(y/y_0)/dt$	min	0.154	0.143	0.097	0.063	0.046
$Pdte.$	(% peso)/min	0.308	0.286	0.194	0.125	0.092
2t_R	min	15.2	10.0	4.2	4.2	4.2
t_F	min	69	69	69	69	69
m_{ads}	g	1.31	0.88	0.84	0.42	0.29
q_{ads}	(g/g _z)·100	11.7	7.9	7.55	3.74	2.59
m_{rot}	g	0.87	0.48	0.01	0.01	0.01
q_{rot}	(g/g _z)·100	7.82	4.27	0.10	0.07	0.07
GD	%	-	32.8	35.6	68.1	77.9
GS	%	66.7	54.2	1.3	2.0	2.9

$^1y/y_0 = 0.50$

$^2y/y_0 = 0.05$

Variables de operación		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
t_{muerto}	min	4.7	4.3	4.1	4.1	4.1
ρ_m	g/mL	0.694	0.694	0.694	0.694	0.694
$Q_{alimento}$	mL/min	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
M_{ads}	g	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15
$t_{rsdc,medio}$	min	6.4				

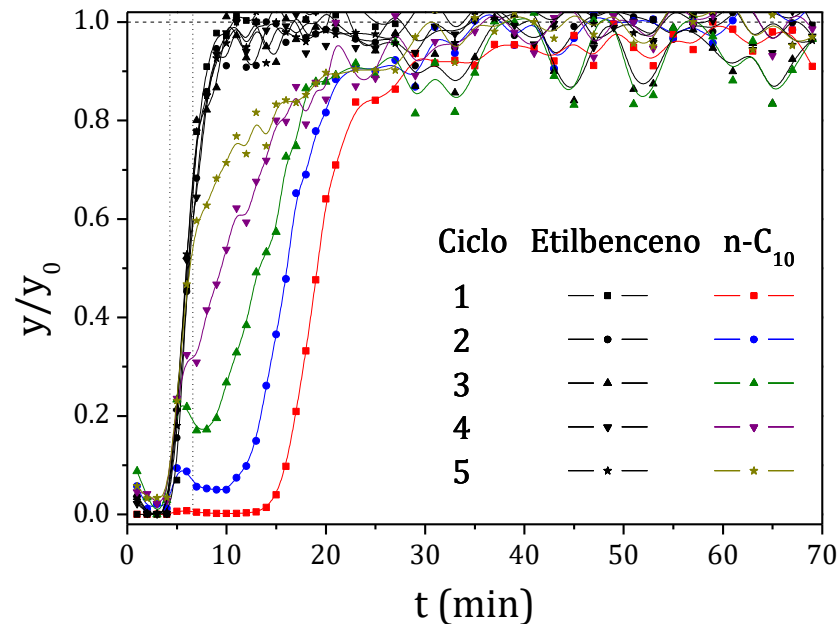


Figura 6.40. Curvas de rotura de los sucesivos ciclos del experimento de estabilidad con el adsorbente ADS-3 activado a 175 °C

Tabla 6.24. Parámetros característicos del experimento de estabilidad para el adsorbente ADS-3 activado a 350 °C.

Parámetro		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
$y_{0,n-C10}$	% peso	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
$^1d(y/y_0)/dt$	min	0.089	0.055	0.051	0.047	0.051
Pdte.	(% peso)/min	0.177	0.110	0.102	0.094	0.102
2t_R	min	9.8	4.6	4.3	4.6	4.2
t_F	min	69	69	69	69	69
m_{ads}	g	1.23	1.08	0.63	0.50	0.30
q_{ads}	(g/g _z)·100	11.1	9.7	5.61	4.50	2.71
m_{rot}	g	0.44	0.03	0.00	0.03	0.00
q_{rot}	(g/g _z)·100	3.94	0.23	0.01	0.23	0.00
GD	%	-	12.3	49.3	59.3	75.5
GS	%	35.6	2.4	0.1	5.1	0.0

$^1y/y_0 = 0.50$

$^2y/y_0 = 0.05$

Variables de operación		Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 3	Ciclo 4	Ciclo 5
t_{muerto}	min	4.5	4.3	4.3	4.3	4.2
ρ_m	g/mL	0.694	0.694	0.694	0.694	0.694
$Q_{alimento}$	mL/min	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
M_{ads}	g	11.15	11.15	11.15	11.15	11.15
$t_{rsdc,medio}$	min	6.6				

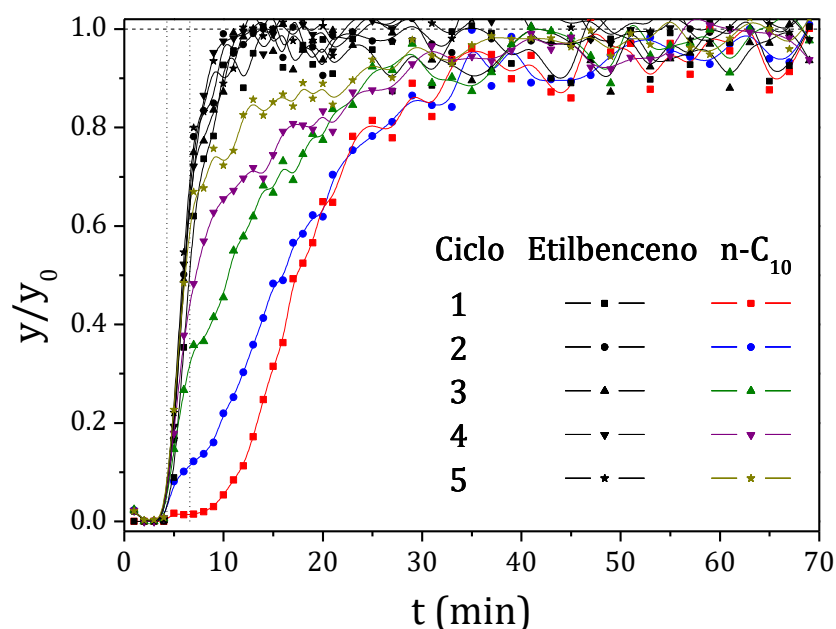


Figura 6.41. Curvas de rotura de los sucesivos ciclos del experimento de estabilidad con el adsorbente ADS-3 activado a 350 °C

En la Figura 6.42 se comparan el grado de desactivación, la capacidad de saturación y la pendiente de la curva de rotura a lo largo de los cinco ciclos de los experimentos para los adsorbentes estudiados.

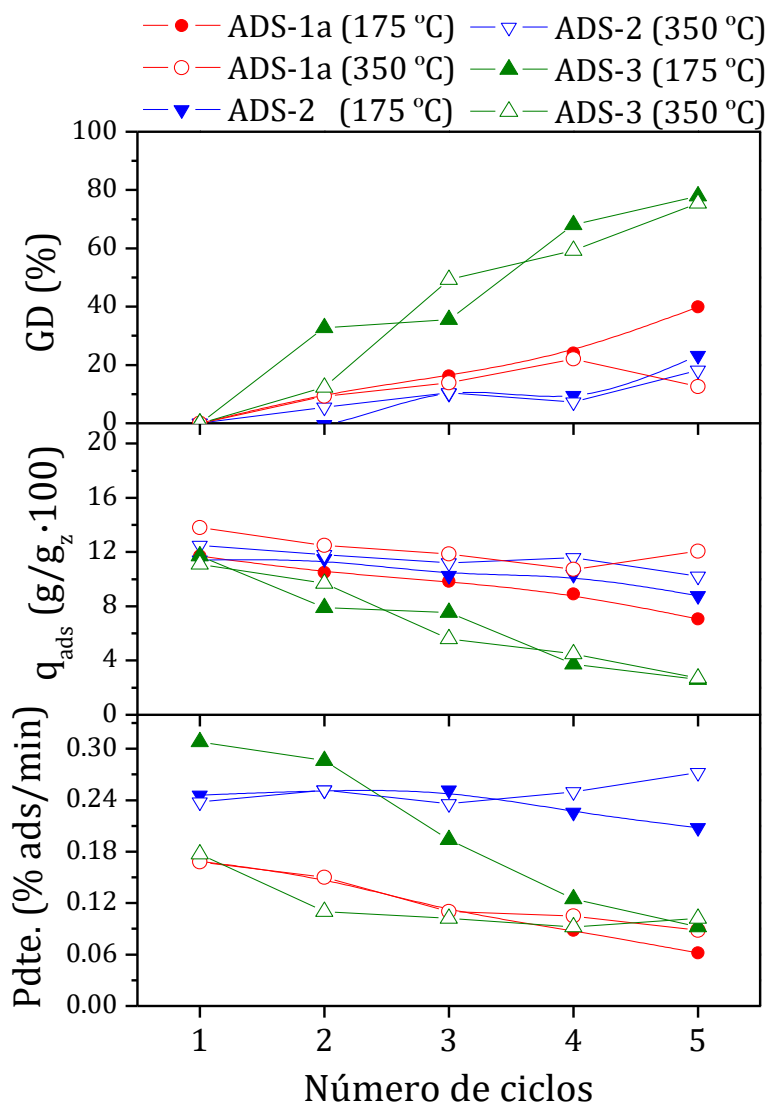


Figura 6.42. Comparación de los parámetros característicos de los experimentos de estabilidad para los adsorbentes estudiados.

Se puede observar en todos los casos que, en los sucesivos ciclos, se produce una disminución de la capacidad de adsorción. Este hecho es muy acusado en el adsorbente ADS-3, que alcanza grados de desactivación del 80% en el quinto ciclo. El adsorbente más refractario a la desactivación es el ADS-2, alcanzando grados de desactivación en torno al 20% en el último ciclo. La pérdida de capacidad se relaciona con el taponamiento de poros provocado por la formación de coque. El hecho de que el adsorbente ADS-2 presente una mayor resistencia a la desactivación puede estar relacionado con una menor acidez del material, debida al exceso de cationes que presenta en su composición o bien a un menor contenido en defectos cristalinos.

Por otra parte, en los adsorbentes ADS-1a y ADS-3 se puede observar la disminución de la pendiente de la curva de rotura a lo largo de los ciclos. Este hecho se relaciona con la deposición de coque en la estructura del adsorbente, que aumenta la resistencia a la difusión al disminuir el diámetro efectivo de los poros (Kärger *et al.*, 2003; Seader *et al.*, 2006).

En cuanto al efecto de la temperatura de activación, la variación de este parámetro no tiene un efecto muy marcado en la desactivación de los adsorbentes. Sí que se puede observar un aumento de la capacidad de adsorción de los tamices ADS-1a y ADS-2 con el incremento de la temperatura de activación, tendencia que ya se observó en los experimentos de la serie C1 (Tabla 6.11).

6.2.5. Experimentos de adsorción a saturación con extracto de planta (C4)

En estos experimentos se estudia la adsorción hasta saturación de una mezcla diluida del extracto de planta del proceso *Molex* (mezcla E). El extracto contiene la mezcla de parafinas habitual en la alimentación de una unidad *Molex*, cuya distribución aparece detallada en la Figura 4.1.

En las Figuras 6.43 a 6.48 se muestran las curvas de rotura experimentales obtenidas con el extracto de planta diluido en isooctano. En la Figura 6.46 se comparan las curvas de rotura de las parafinas totales de los adsorbentes estudiados.

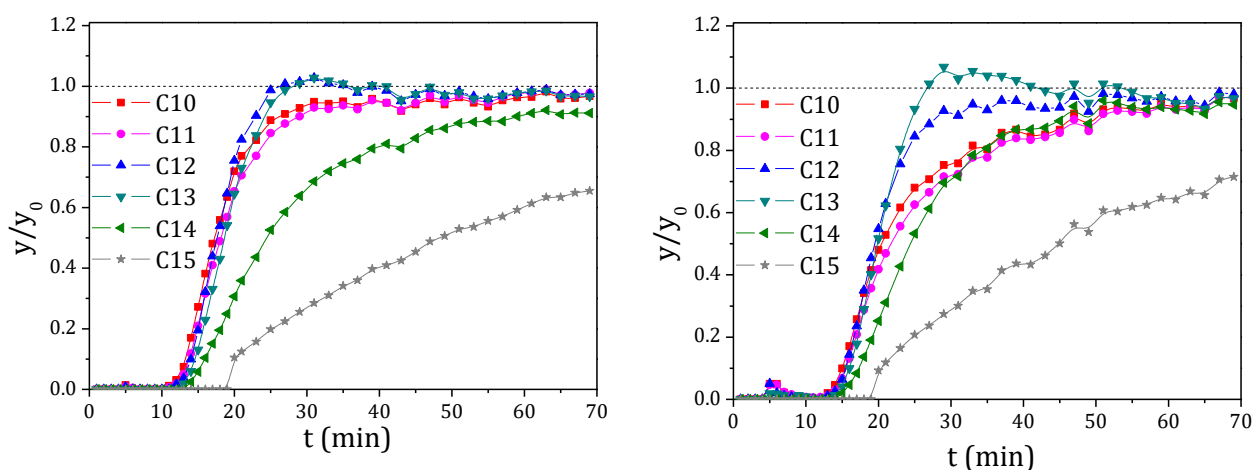


Figura 6.43. Curvas de rotura del experimento de adsorción a saturación con extracto de planta para el adsorbente ADS-1a activado a 175 °C (izquierda) y a 350 °C (derecha).

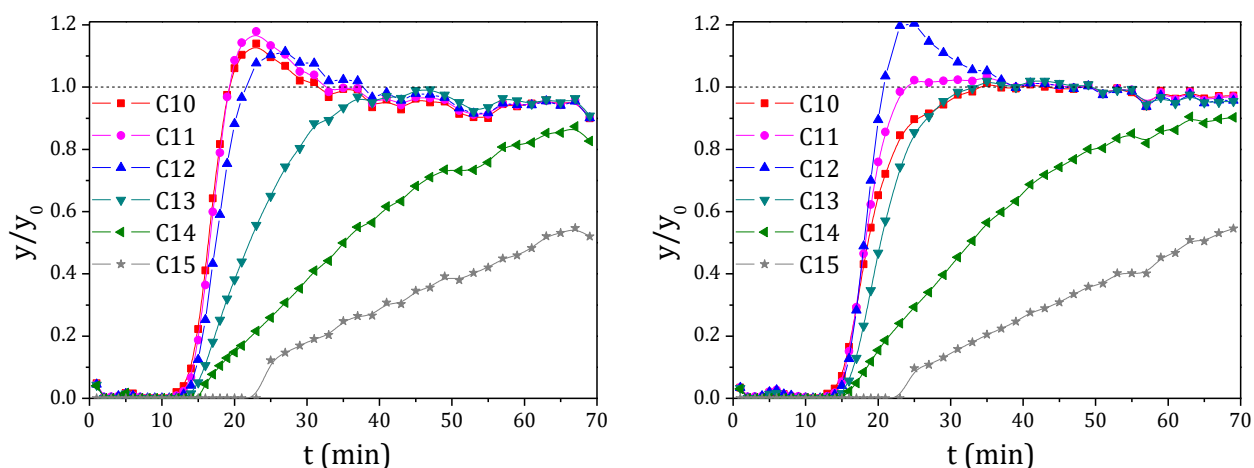


Figura 6.44. Curvas de rotura del experimento de adsorción a saturación con extracto de planta para el adsorbente ADS-2 activado a 175 °C (izquierda) y a 350 °C (derecha).

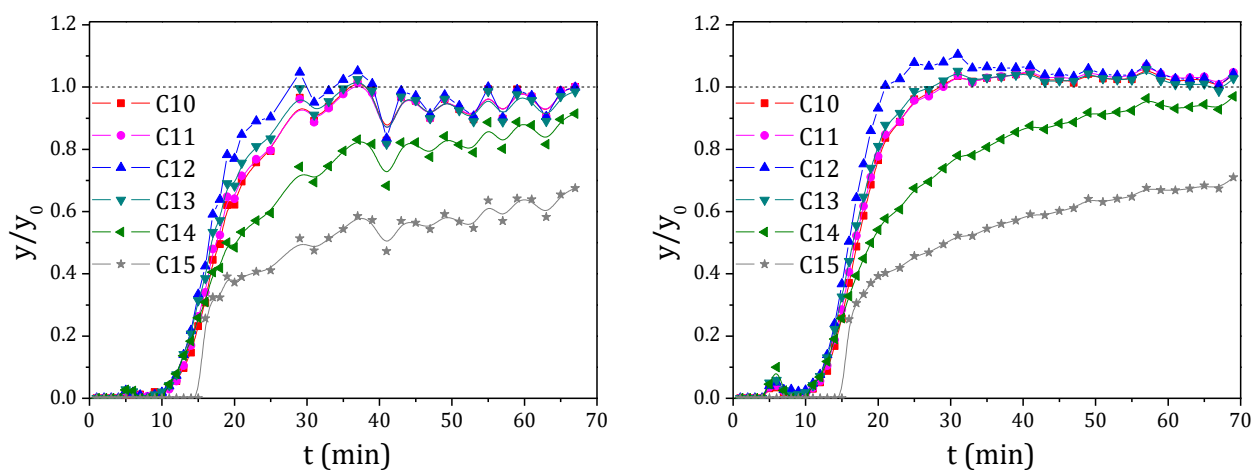


Figura 6.45. Curvas de rotura del experimento de adsorción a saturación con extracto de planta para el adsorbente ADS-3 activado a 175 °C (izquierda) y a 350 °C (derecha).

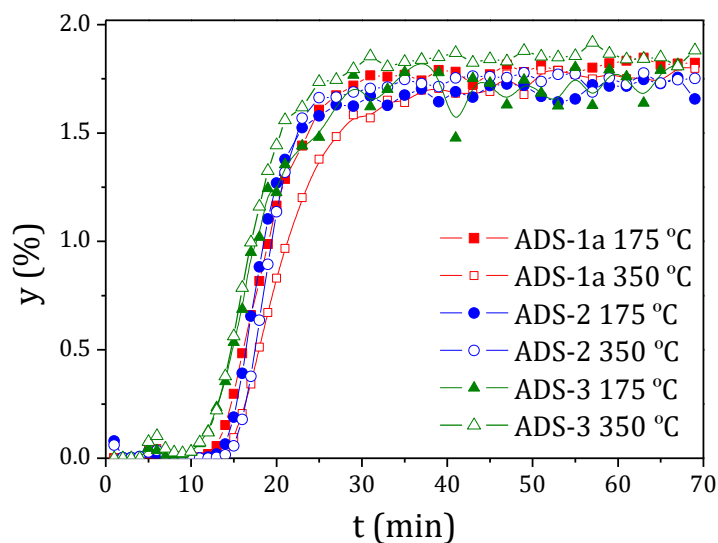


Figura 6.46. Comparación de las curvas de rotura de parafinas totales de los experimentos a saturación con extracto de planta para los adsorbentes estudiados.

Se puede observar que el tiempo de operación es insuficiente para alcanzar la saturación en las parafinas más pesadas en todos los casos, debido a que la adsorción de estas se produce de forma más lenta por sus mayores limitaciones difusionales.

Así mismo se aprecian diferencias significativas entre los distintos tamices. Las parafinas que alcanzan antes la saturación cambian de un adsorbente a otro: n-C₁₂ y n-C₁₃ en ADS-1a; n-C₁₀, n-C₁₁ y n-C₁₂ en ADS-2; y saturación en todas las parafinas inferiores a n-C₁₄ en ADS-3. Estas diferencias se deben a los distintos tamaños de poro y composiciones de los adsorbentes. Esto se refleja también en las parafinas desplazadas por la adsorción de otras con mayor afinidad hacia el adsorbente.

El aumento de la temperatura de activación provoca un incremento en la capacidad de adsorción de los adsorbentes ADS-1a y ADS-2, como ya se apreció en ensayos anteriores. Además, se puede observar que, al modificar la temperatura de activación, las parafinas desplazadas por la adsorción de n-C₁₅ cambian, lo que indica que este parámetro afecta a la afinidad de las parafinas hacia el tamiz. En el caso del adsorbente ADS-3, que presenta una capacidad inferior al resto de los tamices estudiados, no se aprecian diferencias significativas con el cambio en la temperatura de activación.

6.2.6. Experimentos cíclicos con extracto de planta (C5)

En esta serie de experimentos nuevamente se emplea el extracto de planta diluido en isooctano (mezcla E) como mezcla de alimentación. En este caso la adsorción se detiene en el tiempo de rotura y, después de una etapa de lavado con isooctano, se procede a la desorción de las parafinas utilizando la mezcla de desorción (mezcla G). Se realizan sucesivamente tres ciclos de adsorción (9 minutos), lavado (9 minutos) y desorción (27 minutos) para analizar la posible desactivación de los tamices.

En las Figuras 6.47 a 6.52 se muestran las campanas de desorción de las parafinas del extracto en el primer ciclo (izquierda) y las campanas de desorción totales en los tres ciclos del experimento (derecha) para los tres adsorbentes estudiados a las dos temperaturas de activación. En la Figura 6.53 se comparan las campanas de desorción del primer ciclo de todos los adsorbentes a las dos temperaturas.

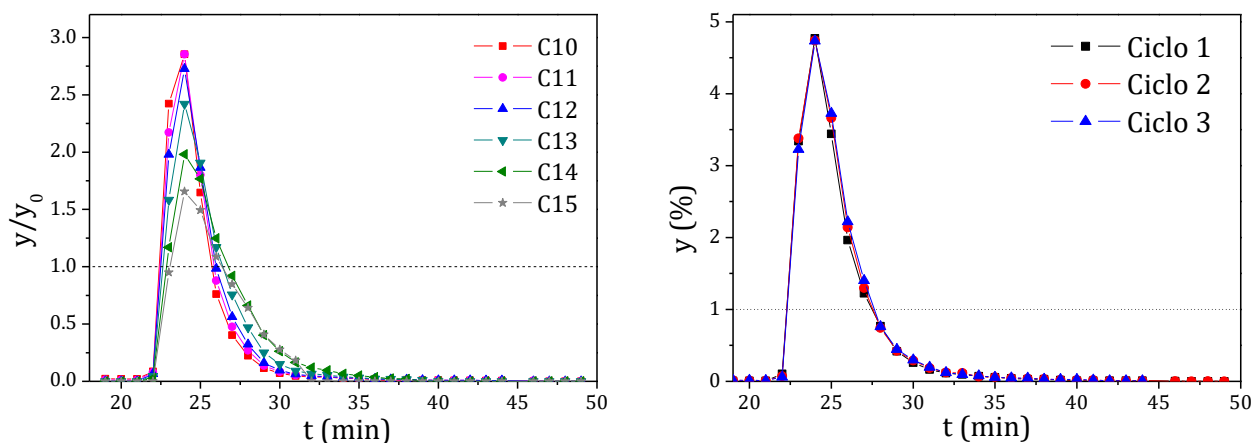


Figura 6.47. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento cíclico con extracto de planta para el adsorbente ADS-1a activado a 175 °C.

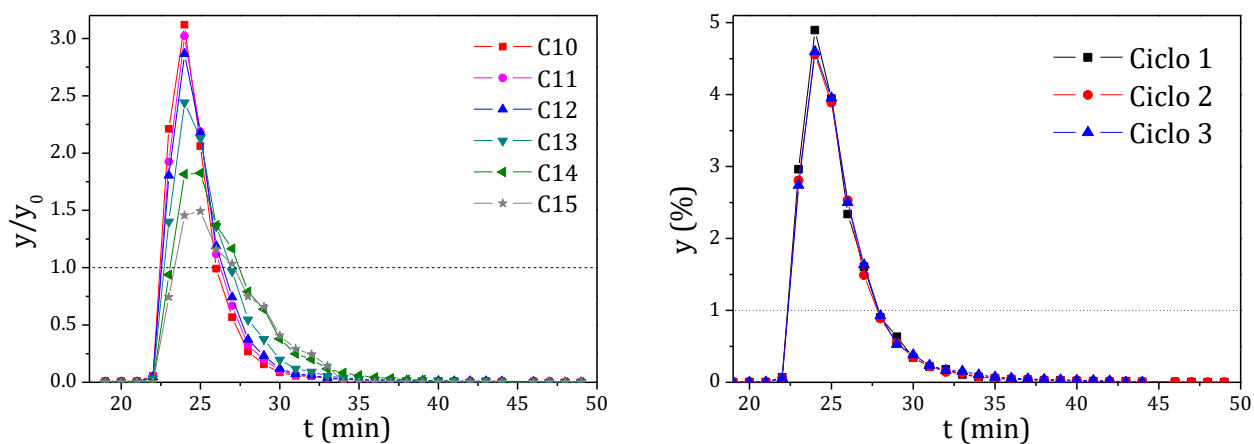


Figura 6.48. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento cíclico con extracto de planta para el adsorbente ADS-1a activado a 350 °C.

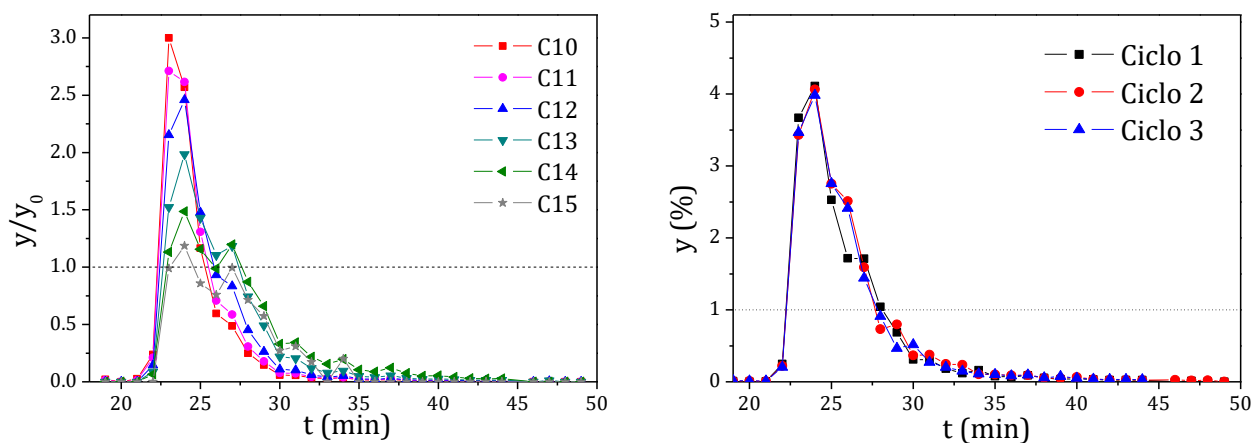


Figura 6.49. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento cíclico con extracto de planta para el adsorbente ADS-2 activado a 175 °C.

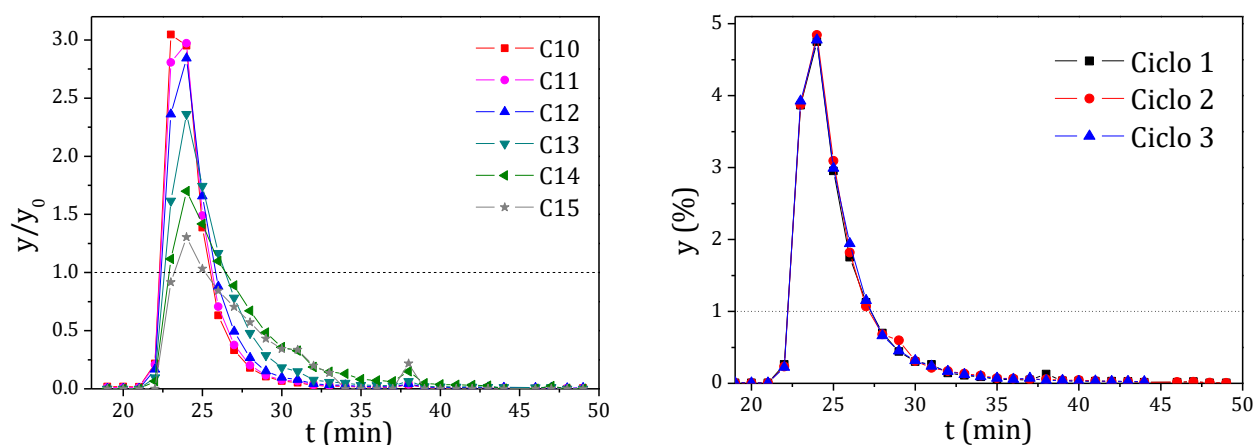


Figura 6.50. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento cíclico con extracto de planta para el adsorbente ADS-2 activado a 350 °C.

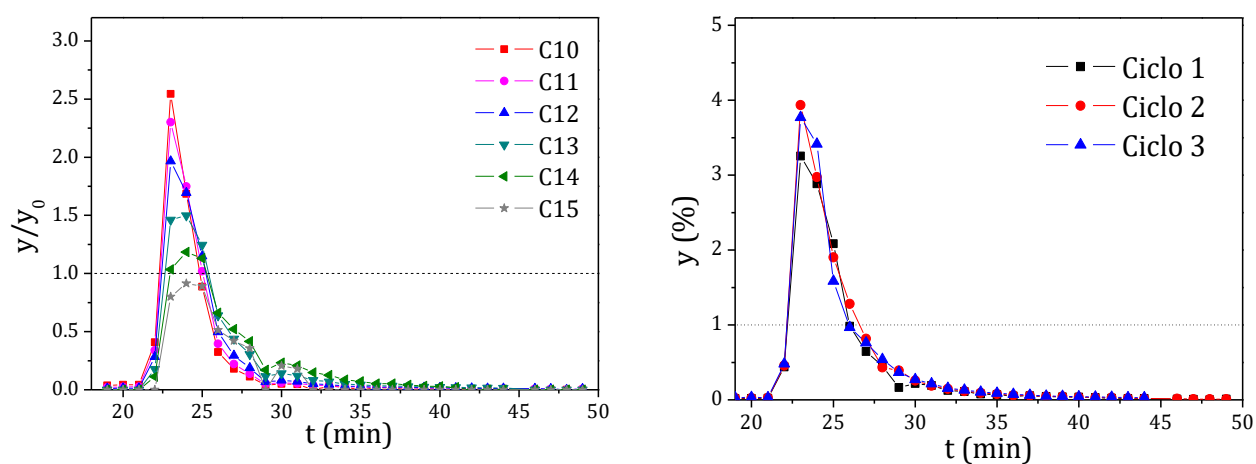


Figura 6.51. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento cíclico con extracto de planta para el adsorbente ADS-3 activado a 175 °C.

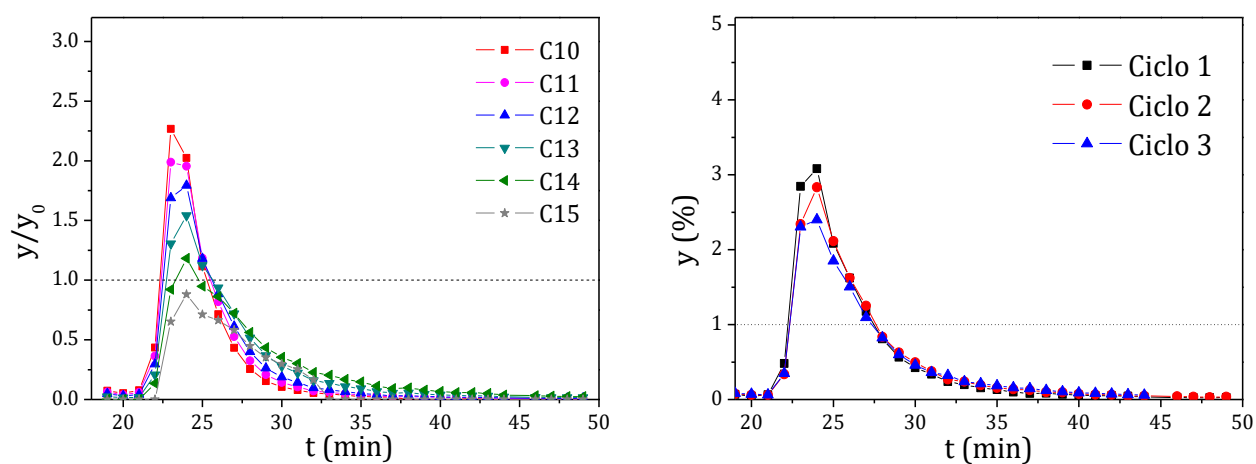


Figura 6.52. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento cíclico con extracto de planta para el adsorbente ADS-3 activado a 350 °C.

Igual que ocurriría con las curvas de rotura, se puede apreciar cómo las parafinas de mayor tamaño difunden a menor velocidad cuando son desplazadas por el pentano, como se refleja en que en todos los casos presentan campanas de desorción menos acusadas y ensanchadas. Las campanas de desorción del adsorbente ADS-1a son más altas y estrechas que en el resto de adsorbentes estudiados, indicando una mayor velocidad de desorción de las parafinas. De nuevo, esto puede relacionarse con la menor afinidad de este tamiz hacia las parafinas lineales con respecto al resto de adsorbentes y con un mayor tamaño de poro que introduce menos limitaciones difusionales (el adsorbente ADS-1a presenta un ratio Na/Ca menor que ADS-2 y ADS-3, Tabla 6.2). En el caso del adsorbente ADS-3, se aprecian campanas de desorción muy anchas, reflejando velocidades de desorción lentas, debidas probablemente a un tamaño de poro inferior al resto de adsorbentes.

En cuanto a la desactivación de los tamices, no se observa una pérdida de capacidad de adsorción significativa a lo largo de los tres ciclos para los adsorbentes ADS-1a y ADS-2. Sin embargo, el tamiz ADS-3 presenta una cierta pérdida de capacidad a lo largo de los ciclos debida a la formación de coque (las parafinas lineales se desorben completamente, como refleja el hecho de que su concentración en el efluente alcance un valor de cero), que se ve acentuada cuando la temperatura de activación empleada es de 350 °C.

En los tamices ADS-1a y ADS-2 se observa el mismo efecto de la temperatura de activación que en anteriores ensayos. Mientras que el tamiz ADS-1a no presenta diferencias significativas, se puede apreciar un aumento de las velocidades de desorción en el adsorbente ADS-2, que se debe a la eliminación de un mayor contenido en agua durante la activación.

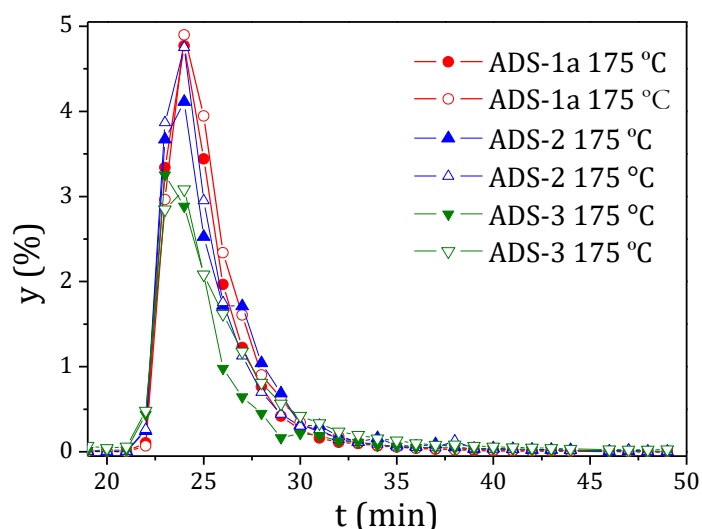


Figura 6.53. Comparación de las campanas de desorción de parafinas totales en el primer ciclo de los experimentos cíclicos con extracto de planta para los adsorbentes estudiados.

Al comparar las campanas de adsorción de los distintos adsorbentes se observa que el ADS-3 presenta una capacidad de adsorción y unas velocidades de desorción significativamente inferiores al resto de tamices estudiados.

6.2.7. Experimentos cíclicos con queroseno de planta (C6)

El procedimiento empleado en estos experimentos es análogo al utilizado en los experimentos cíclicos con extracto de planta (tres ciclos de 9 minutos de adsorción, 9 minutos de lavado y 27 minutos de desorción), pero en este caso se utiliza una mezcla de queroseno de planta diluido al 10.5 % en isooctano como mezcla de alimentación (mezcla F). De este modo, se observa cómo afecta la matriz de compuestos que aparece en la alimentación real del proceso.

En las Figuras 6.54 a 6.59 se muestran las campanas de desorción de las parafinas del queroseno de planta en el primer ciclo (izquierda) y las campanas de desorción totales en los tres ciclos del experimento (derecha) para los tres adsorbentes estudiados a las dos temperaturas de activación. En la Figura 6.60 se comparan las campanas de desorción del primer ciclo de todos los adsorbentes a las dos temperaturas.

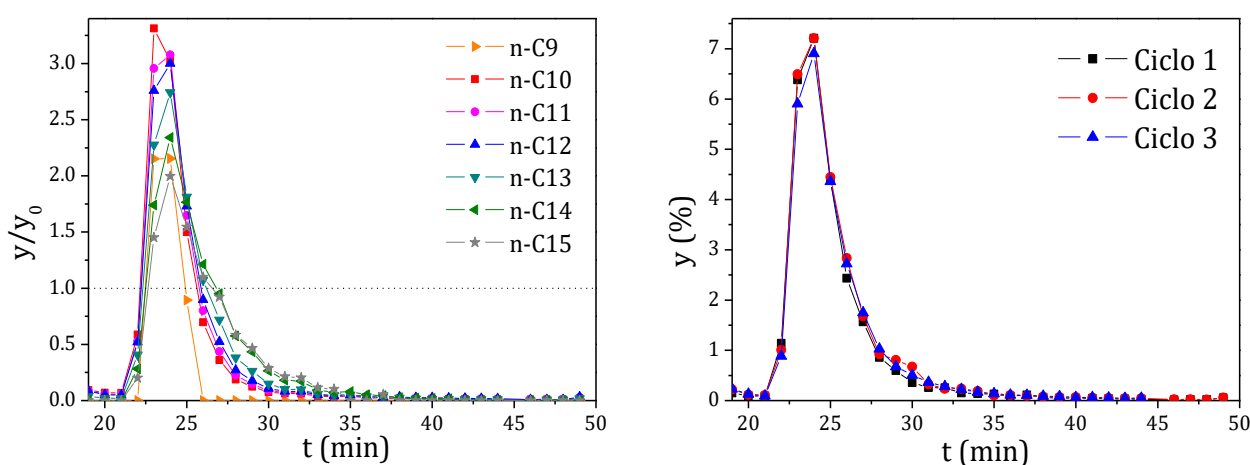


Figura 6.54. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento cíclico con queroseno de planta para el adsorbente ADS-1a activado a 175 °C.

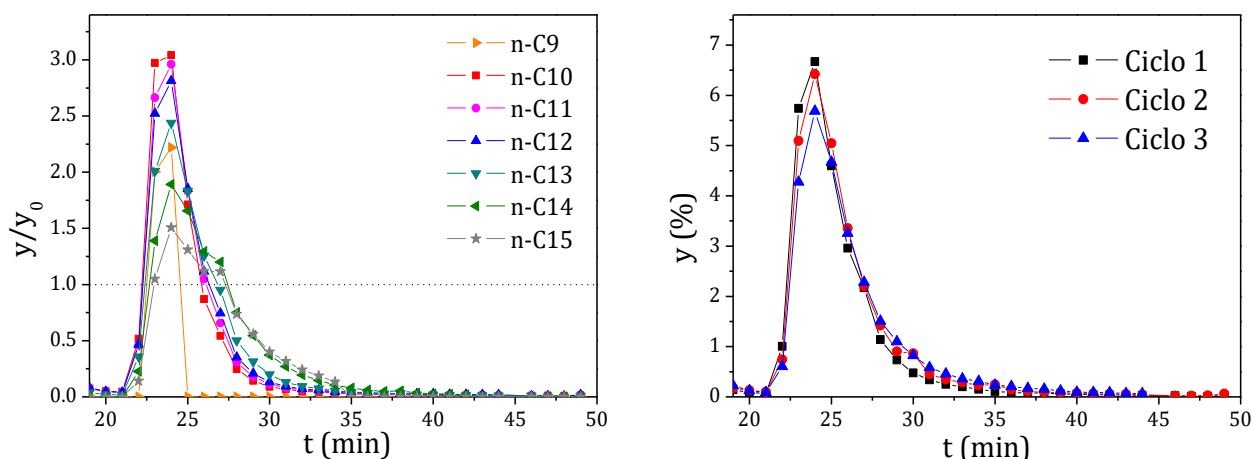


Figura 6.55. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento cíclico con queroseno de planta para el adsorbente ADS-1a activado a 350 °C.

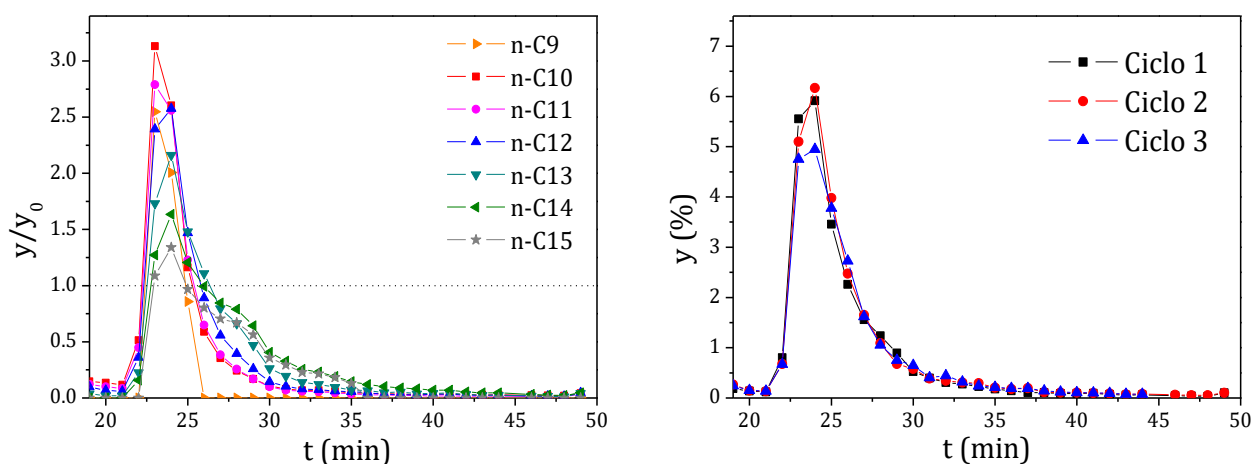


Figura 6.56. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento cíclico con queroseno de planta para el adsorbente ADS-2 activado a 175 °C.

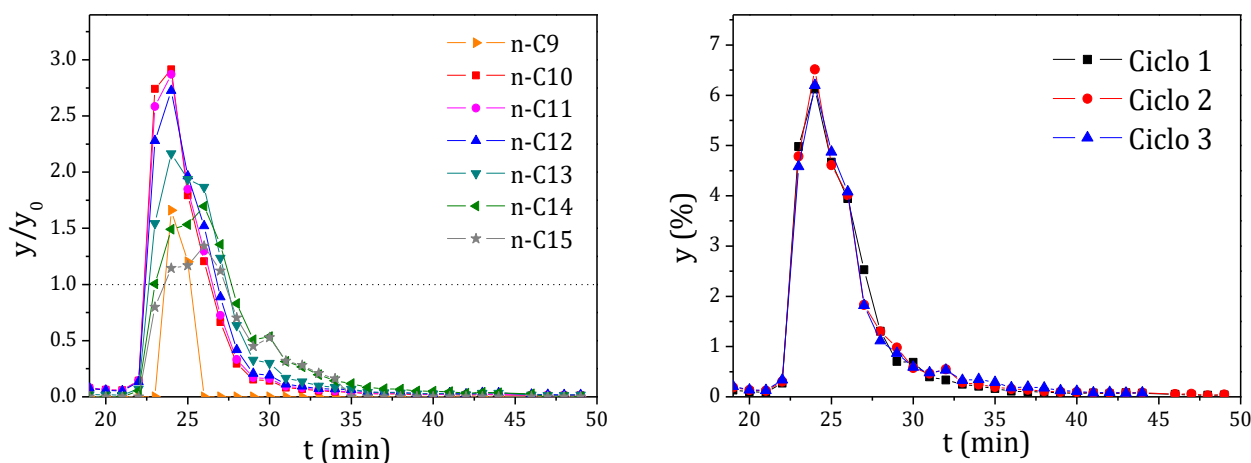


Figura 6.57. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento cíclico con queroseno de planta para el adsorbente ADS-2 activado a 350 °C.

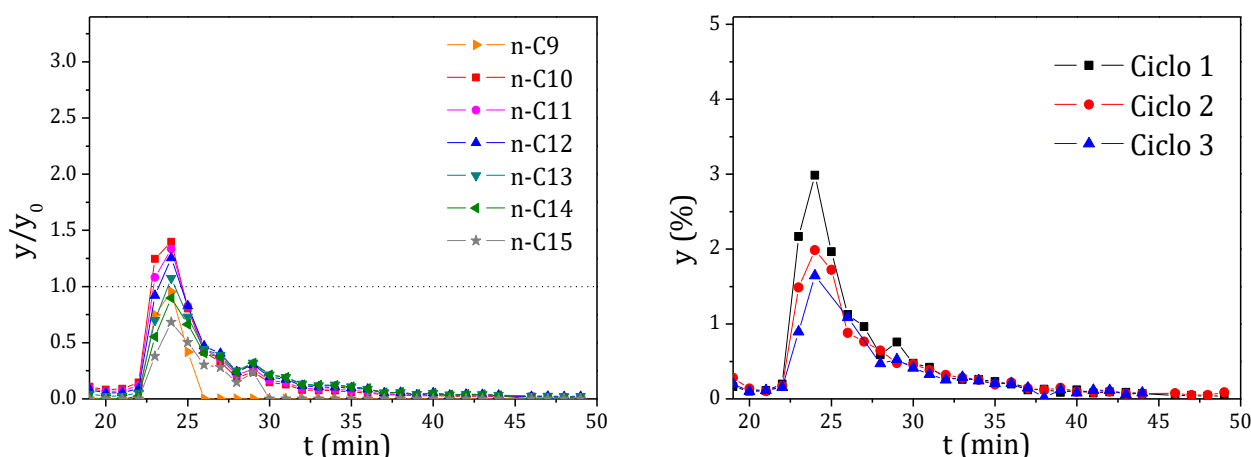


Figura 6.58. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento cíclico con queroseno de planta para el adsorbente ADS-3 activado a 175 °C.

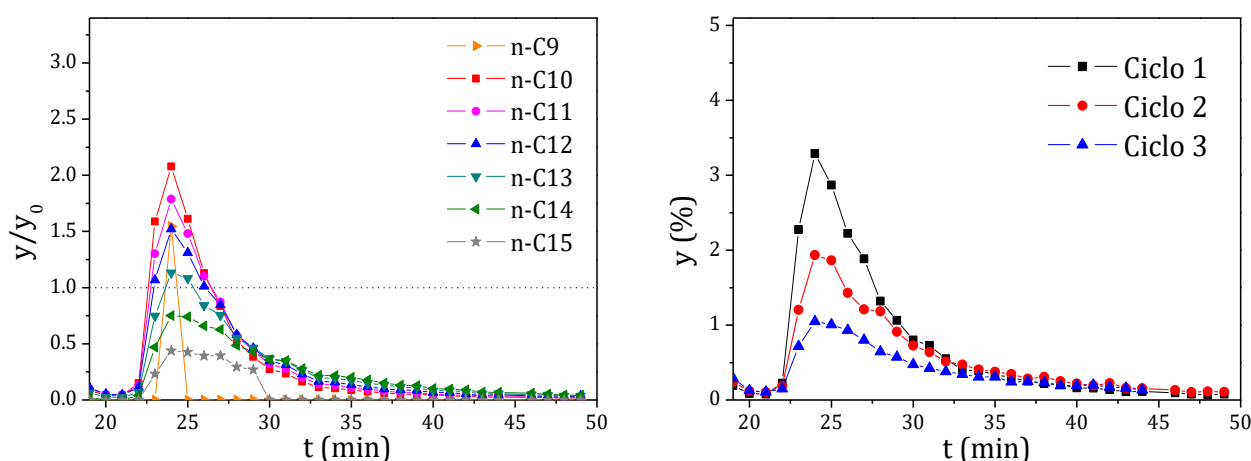


Figura 6.59. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento cíclico con queroseno de planta para el adsorbente ADS-3 activado a 350 °C.

En consonancia con ensayos anteriores, las parafinas que se desorben más lentamente son las más pesadas en los tres adsorbentes. Así mismo, el tamiz ADS-1a es el que presenta mayores velocidades de desorción, como se puede apreciar en su campana de desorción más estrecha. El adsorbente ADS-3 presenta una vez más las velocidades de desorción más lentas debido a una elevada resistencia a la transferencia de materia.

El tamiz que mejores propiedades presenta con respecto a la desactivación es el adsorbente ADS-2, que no sufre una desactivación significativa en los tres ciclos (independientemente de la temperatura de activación). El adsorbente ADS-1a no presenta desactivación cuando se emplea una temperatura de activación de 175 °C. Sin embargo, sí se observa cierto grado de desactivación cuando el tamiz se activa a 350 °C. En el caso del tamiz ADS-3, se observa una desactivación importante que se acentúa cuando se utiliza una temperatura de activación de 350 °C. El incremento del grado de desactivación con la temperatura de activación puede estar relacionado con la

eliminación de un mayor contenido de agua, que libera centros de adsorción más fuertes que impiden la desorción de las parafinas pesadas y pueden fomentar la formación de coque.

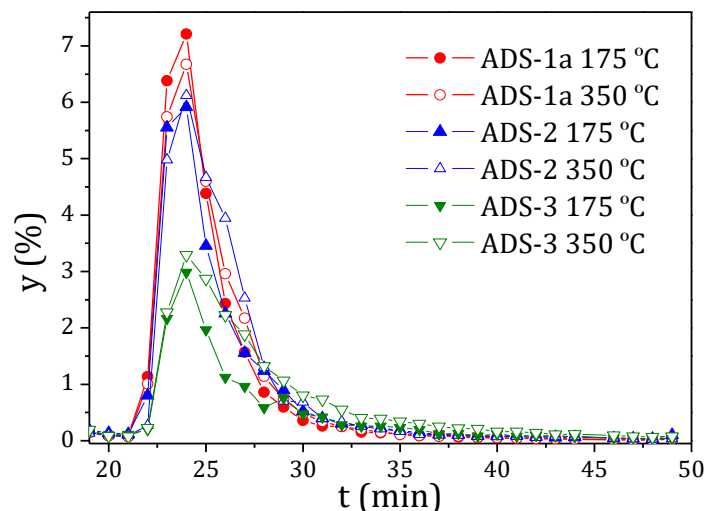


Figura 6.60. Comparación de las campanas de desorción de parafinas totales en el primer ciclo de los experimentos cíclicos con queroseno de planta para los adsorbentes estudiados.

Al igual que se observó en ensayos anteriores, el adsorbente ADS-3 presenta una capacidad de adsorción muy limitada en comparación con los tamices ADS-1a y ADS-2.

Como conclusión del estudio comparativo de tamices moleculares puede extraerse que los adsorbentes que presentan mejores propiedades para ser empleados en procesos de separación de parafinas lineales son los tamices ADS-1a y ADS-2. El adsorbente ADS-2 presenta capacidades de adsorción superiores, si bien el adsorbente ADS-1a presenta velocidades de adsorción y desorción mayores que el adsorbente ADS-2, que permitirían la aplicación de tiempos de ciclo inferiores. Dado que ambos adsorbentes presentan propiedades similares en cuanto a la resistencia a la desactivación, esta se ha estudiado con más profundidad en el Capítulo 6.3.

6.3. Estudios de desactivación de tamices moleculares

En este capítulo se presentan los resultados de los estudios de desactivación realizados con los adsorbentes ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c y ADS-2. Los experimentos realizados se pueden clasificar en siete tipos distintos, cuyas condiciones se detallan en el apartado 4.3.2 (II):

- Experimentos cíclicos de adsorción-desorción con queroseno de planta (D1)
- Experimentos de optimización de la mezcla de desactivación (D2)
- Experimentos cíclicos de adsorción-desorción con la mezcla de desactivación (D3)
- Experimentos cíclicos de desactivación por olefinas (D4)
- Experimentos cíclicos de desactivación por compuestos de azufre (D5)
- Experimentos cíclicos de desactivación por carbonilos (D6)
- Experimentos cíclicos de desactivación por mercaptanos (D7)

Estos experimentos responden a tres objetivos: el estudio de los compuestos que causan desactivación en los tamices moleculares de zeolita 5A; la comparación de las propiedades de los adsorbentes ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c y ADS-2 en relación con su resistencia a la desactivación; y la definición de un experimento estandarizado que permita la comparación de nuevos tamices moleculares en el futuro.

6.3.1. Experimentos cíclicos de adsorción-desorción con queroseno de planta (D1)

En esta serie de experimentos se emplea una mezcla diluida de queroseno de planta como mezcla de alimentación (mezcla F), al igual que en los experimentos de la serie C6. En este caso se realizan nueve ciclos sucesivos (9 minutos de adsorción, 9 minutos de lavado y 27 minutos de desorción) con el objetivo de estudiar el grado de desactivación ocasionado por la matriz de compuestos presente en el queroseno en los tamices ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c y ADS-2.

En las Figuras 6.61 a 6.64 se muestran las campanas de desorción de las parafinas del queroseno de planta en el primer ciclo (izquierda) y las campanas de desorción totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) para los cuatro adsorbentes estudiados.

Atendiendo a las campanas de desorción de parafinas en el primer ciclo, se puede observar que las parafinas de cadena más corta tienen picos más altos y estrechos, que reflejan su mayor velocidad de desorción, relacionada con su mayor difusividad en los cristales de la zeolita.

En cuanto al grado de desactivación, el peor comportamiento lo presenta el adsorbente ADS-1a. El tamiz ADS-2 presenta una mayor resistencia a la desactivación que el ADS-1a. Esta tendencia ya se observó en los experimentos anteriores. No obstante, los lotes

sucesivos del tamiz ADS-1 (ADS-1b y ADS-1c) presentan mejores propiedades en cuanto a la resistencia a la desactivación, siendo el ADS-1c el más estable de los adsorbentes estudiados. La desactivación se produce tanto por la formación de coque como por la presencia de parafinas que no se desorben completamente, como se evidencia en que las campanas de desorción no alcancen un valor de cero al final del ciclo (ADS-1a).

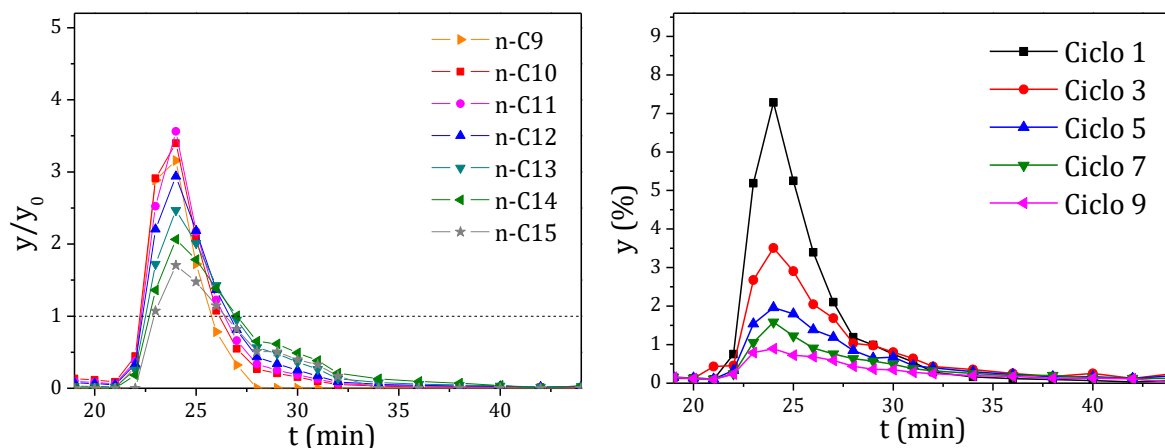


Figura 6.61. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) en el experimento cíclico de desactivación con queroseno de planta para el adsorbente ADS-1a.

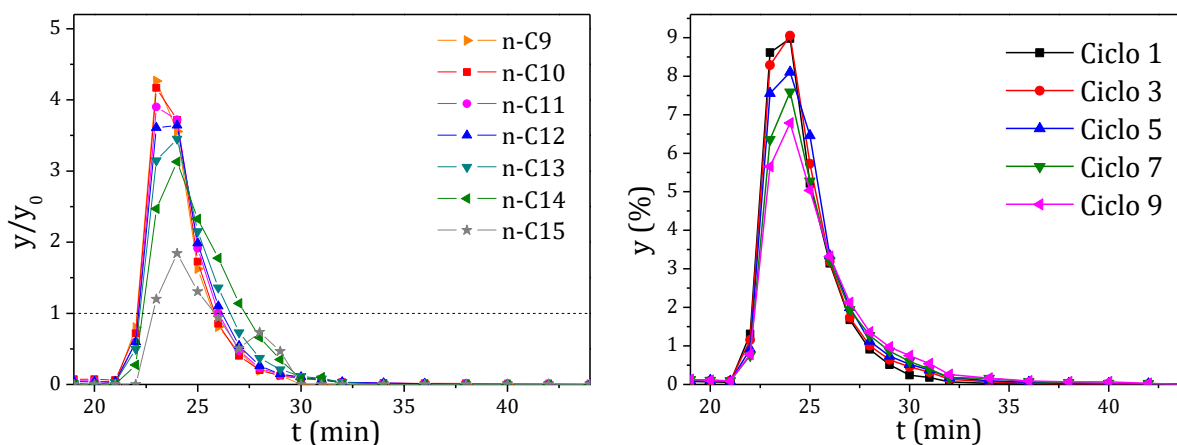


Figura 6.62. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) en el experimento cíclico de desactivación con queroseno de planta para el adsorbente ADS-1b.

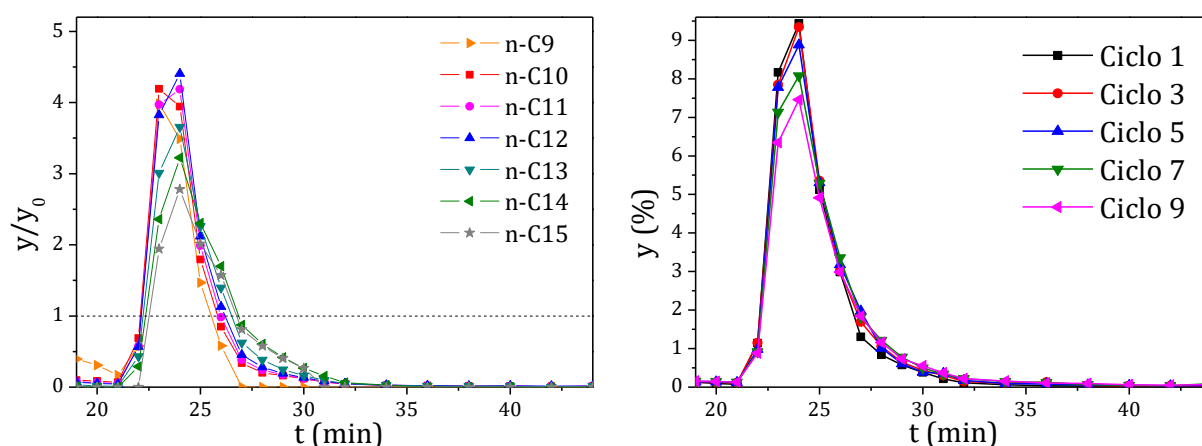


Figura 6.63. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) en el experimento cíclico de desactivación con queroseno de planta para el adsorbente ADS-1c.

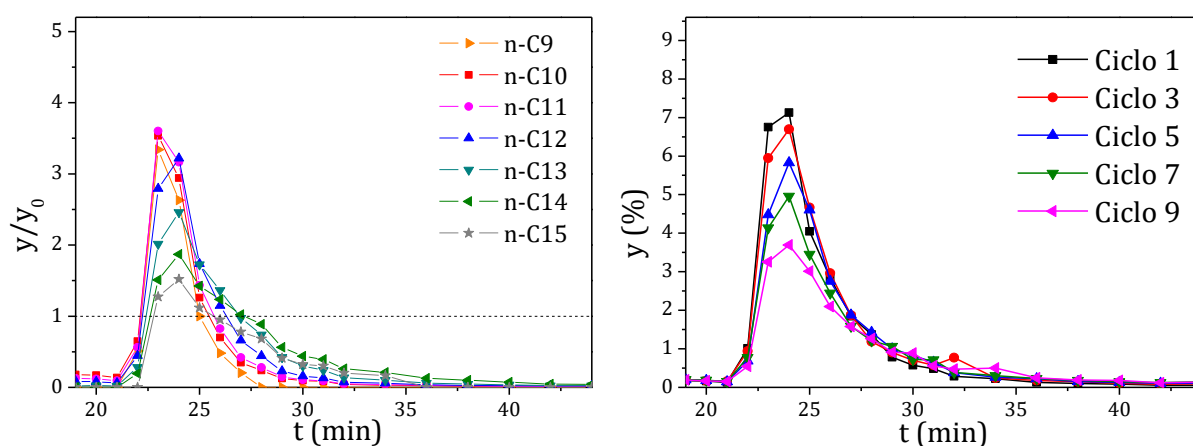


Figura 6.64. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) en el experimento cíclico de desactivación con queroseno de planta para el adsorbente ADS-2.

6.3.2. Experimentos de optimización de la mezcla de desactivación (D2)

El objetivo de esta serie de experimentos es la formulación de una mezcla modelo para estudiar la desactivación de tamices moleculares mediante un ensayo estandarizado que permita la comparación de nuevos adsorbentes. Para ello se ha tomado como punto de partida la mezcla C, que contiene compuestos susceptibles de causar desactivación como son un compuesto aromático (etilbenceno), una olefina (α -dodeceno), una cicloolefina (ciclohexeno) y un compuesto de azufre (benzotiofeno). Dado que esta mezcla no produce una desactivación significativa en los adsorbentes más estables (ADS-1c), se ha repetido el mismo experimento (nueve ciclos de 9 minutos

de adsorción, 9 minutos de lavado y 27 minutos de desorción) con la mezcla C concentrada en cada uno de sus componentes desactivantes. De esta forma se trata de buscar los compuestos que causan más desactivación para aumentar su concentración en la mezcla mejorada propuesta.

En las Figuras 6.65 a 6.69 se muestran las campanas de desorción de las parafinas de la mezcla (izquierda) y las campanas de desorción totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) obtenidas con la mezcla C concentrada en los distintos componentes.

Una vez más, las parafinas de cadena corta se desorben más rápidamente que las parafinas de cadena más larga. Se puede observar que la mezcla C sin modificar no produce desactivación en el tamiz ADS-1c. Tampoco se ha observado una desactivación significativa cuando se han empleado mezclas concentradas en benzotiofeno (25 ppm de S) y en etilbenceno (6%). Sin embargo, la mezcla concentrada en α -dodeceno (0.1%) y, especialmente, aquella dopada con ciclohexeno (2.7%), producen un grado de desactivación muy alto. Esto se debe a que los dobles enlaces promueven las reacciones de polimerización que dan lugar a la formación de coque en (Magnoux *et al.*, 1997; Cao *et al.*, 2014; Boucheffa *et al.*, 1997). El coque puede formarse en distintas localizaciones de la estructura del adsorbente en función de la molécula que lo origine (Misk *et al.*, 1996). En el caso del ciclohexeno, dado su difícil acceso a los microporos de la zeolita 5A, probablemente dé lugar a la formación de coque en la superficie de los cristales, bloqueando el acceso al interior de la estructura microporosa.

En la mezcla de desactivación mejorada, cuya composición aparece recogida en el Capítulo 4.3.2. (Mezcla D), se incrementará la concentración de α -dodeceno y ciclohexeno debido a que son las moléculas responsables de un mayor grado de desactivación.

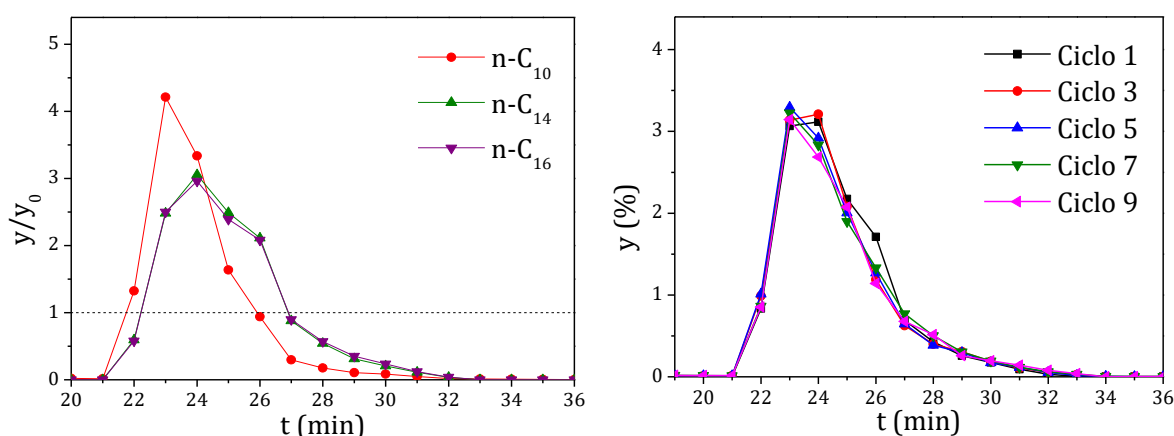


Figura 6.65. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) en el experimento cíclico con la mezcla de desactivación sin modificar.

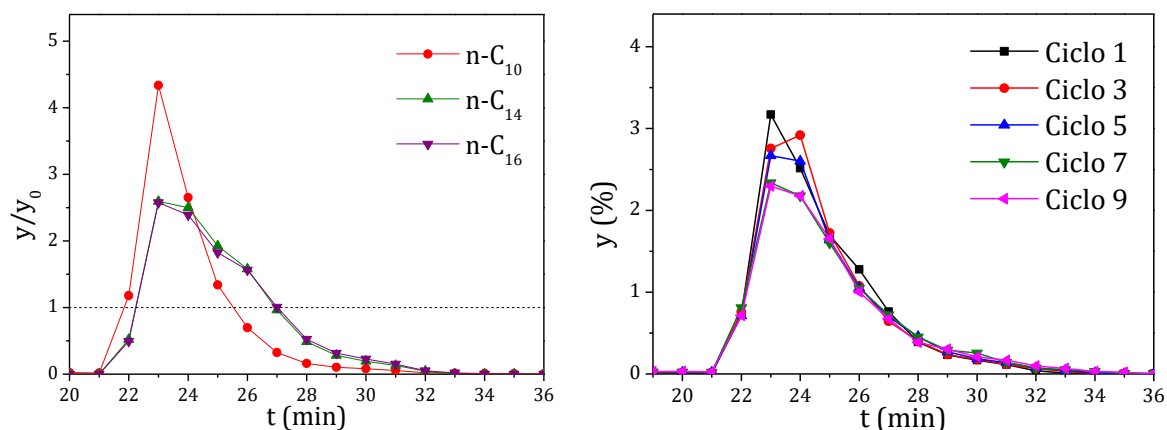


Figura 6.66. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) en el experimento cíclico con la mezcla de desactivación concentrada en α -dodeceno (0.1%).

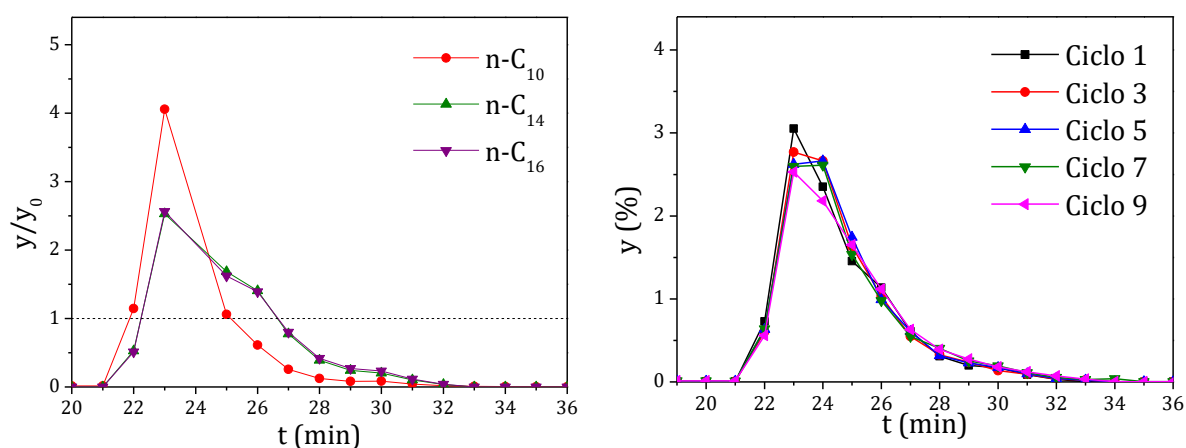


Figura 6.67. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) en el experimento cíclico con la mezcla de desactivación concentrada en benzotiofeno (25 ppm de S).

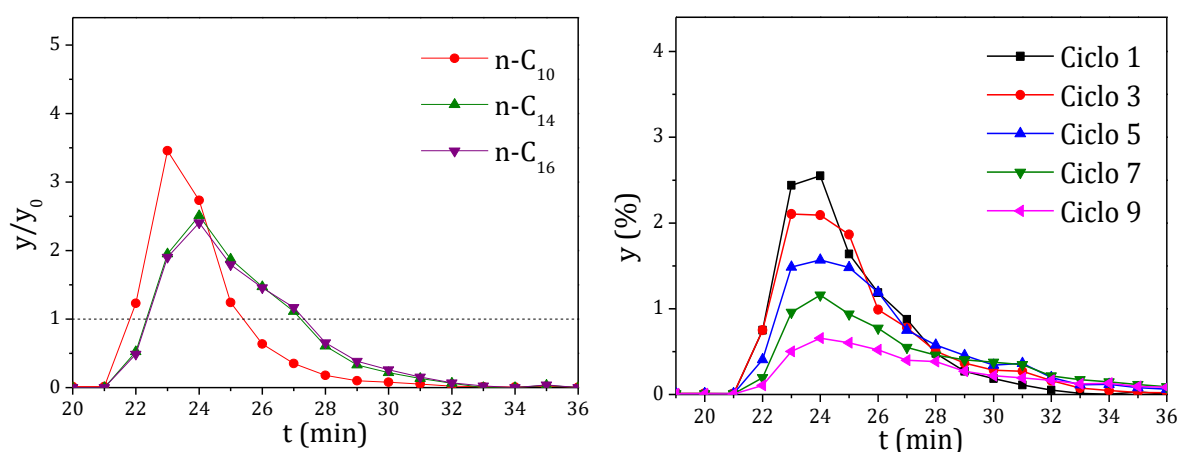


Figura 6.68. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) en el experimento cíclico con la mezcla de desactivación concentrada en ciclohexeno (2.7%).

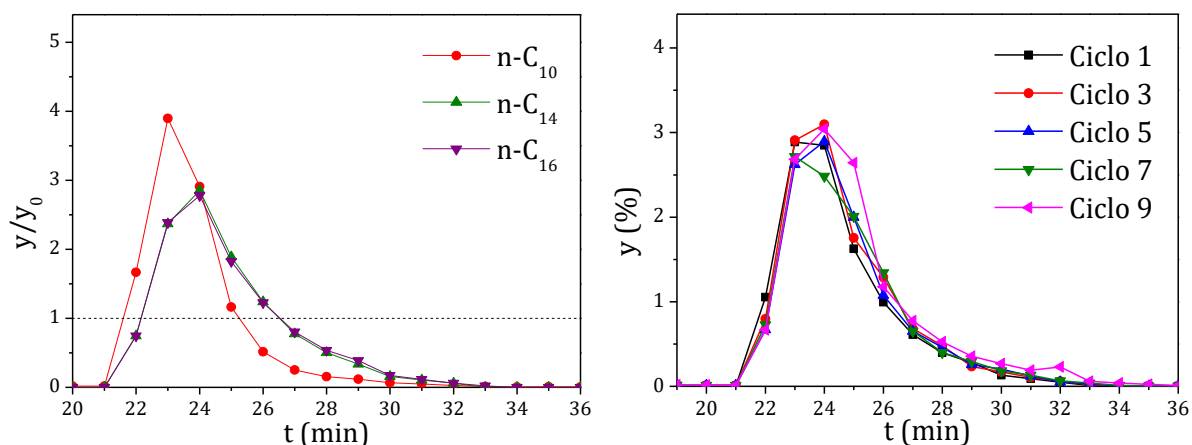


Figura 6.69. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) en el experimento cíclico con la mezcla de desactivación concentrada en etilbenceno (6%).

6.3.3. Experimentos cíclicos de adsorción desorción con la mezcla de desactivación (D3)

A continuación, se ha empleado la mezcla de desactivación mejorada (Mezcla D) para comparar la resistencia a la desactivación de los cuatro tamices estudiados. Se han realizado nueve ciclos de 9 minutos de adsorción, 9 minutos de lavado y 27 minutos de desorción.

En las Figuras 6.70 a 6.73 se muestran las campanas de desorción de las parafinas de la mezcla D en el primer ciclo (izquierda) y las campanas de desorción totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) para los adsorbentes ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c y ADS-2.

Los resultados concuerdan con lo observado anteriormente. El tamiz que presenta una desactivación más acusada es el ADS-1a, llegando a desactivarse prácticamente por completo en el ciclo 9. Los tamices ADS-1b y ADS-2 presentan un comportamiento similar, siendo el adsorbente ADS-1b algo más resistente a la desactivación. El tamiz ADS-1c es el más estable de los estudiados en las condiciones del ensayo, puesto que sufre una menor desactivación. Por otra parte, se puede observar que la desorción de las parafinas en los ciclos sucesivos se produce a velocidades inferiores (campanas de desorción más anchas) aumentando la cantidad de parafinas no desorbidas, debido a que la deposición de coque en los poros de la zeolita aumenta la resistencia a la difusión (Benaliouche *et al.*, 2006).

Se puede observar también que las campanas de desorción presentan una forma más plana y alargada en el caso de los tamices ADS-1a y ADS-2, especialmente para las parafinas de cadena larga ($n-C_{14}$ y $n-C_{16}$). Esto refleja una desorción más lenta que en el resto de tamices. En el caso del adsorbente ADS-2, incluso, las parafinas no se desorben completamente en el tiempo del ensayo.

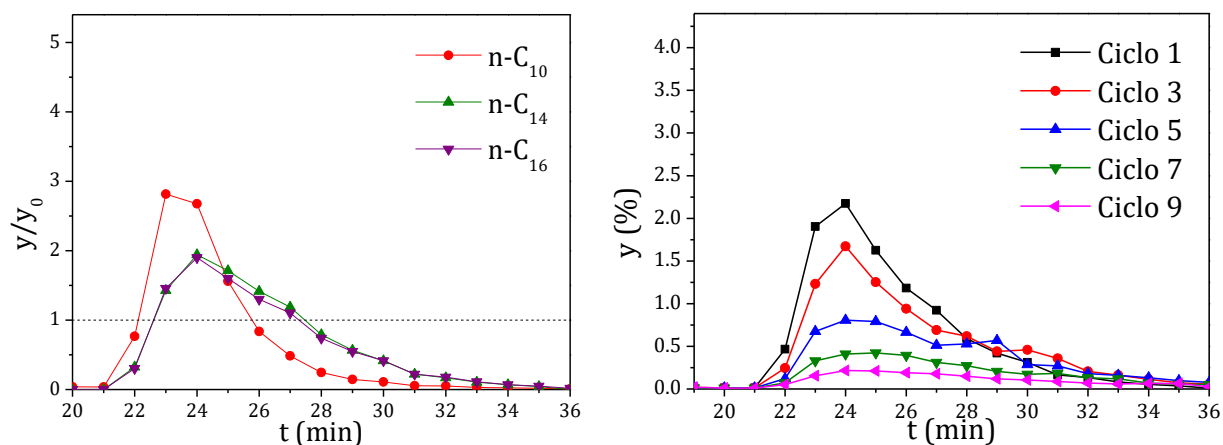


Figura 6.70. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) en el experimento cíclico con la mezcla de desactivación mejorada para el adsorbente ADS-1a.

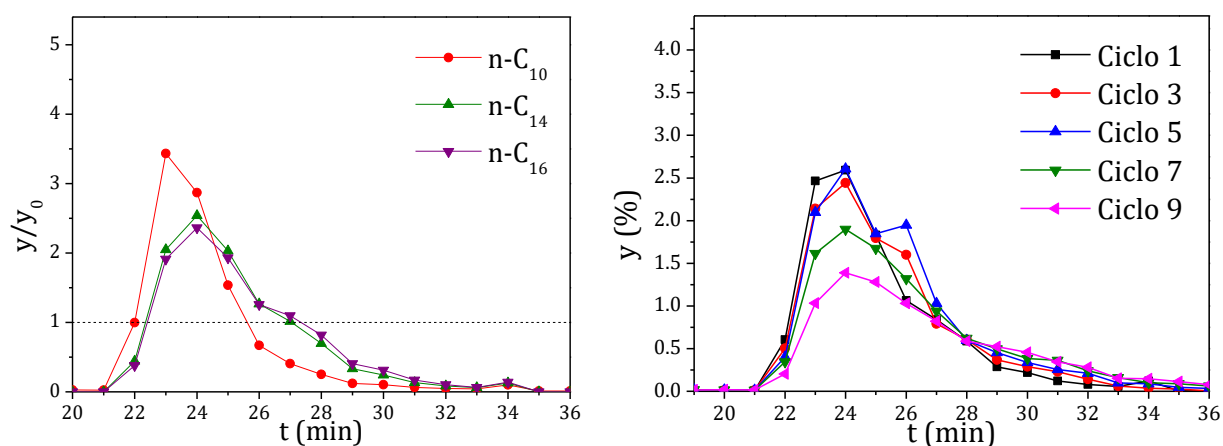


Figura 6.71. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) en el experimento cíclico con la mezcla de desactivación mejorada para el adsorbente ADS-1b.

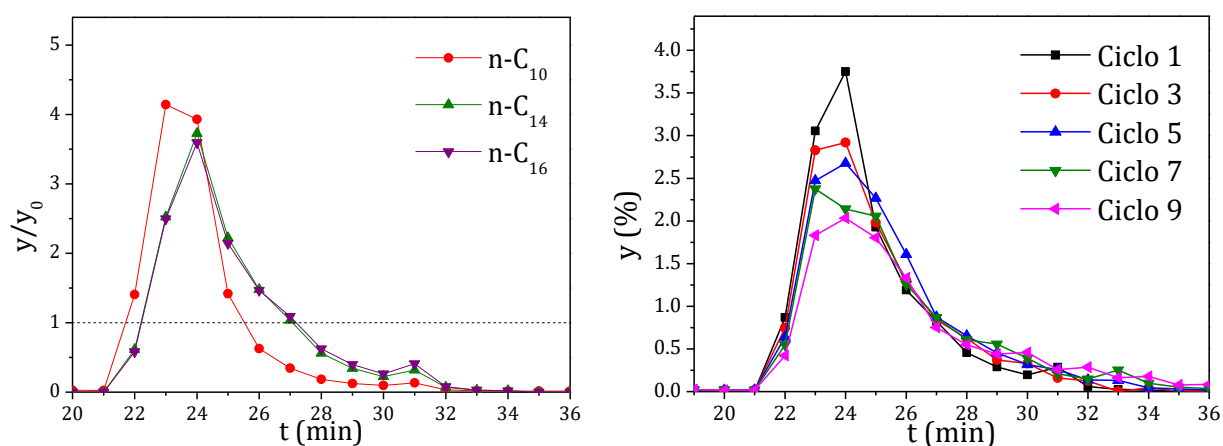


Figura 6.72. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) en el experimento cíclico con la mezcla de desactivación mejorada para el adsorbente ADS-1c.

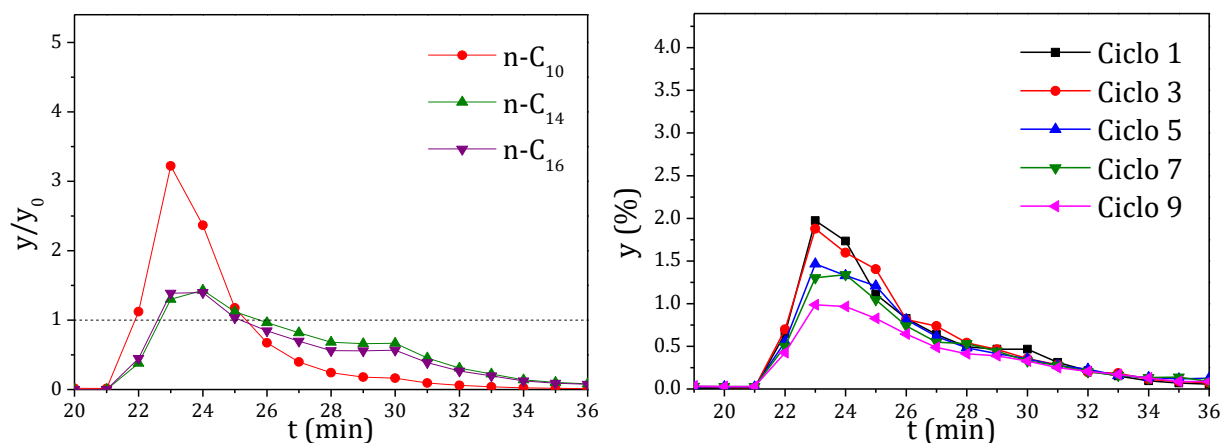


Figura 6.73. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los ciclos 1, 3, 5, 7 y 9 (derecha) en el experimento cíclico con la mezcla de desactivación mejorada para el adsorbente ADS-2.

En la Tabla 6.25 se comparan las capacidades de adsorción y los grados de desactivación de los cuatro adsorbentes estudiados. Estos parámetros se han calculado a partir de las expresiones 6.10 y 6.8, respectivamente. En algunos casos aparecen grados de desactivación negativos, debido a que en algún ciclo se desorbe un mayor contenido en parafinas lineales que en el primer ciclo. Esto puede deberse a un cierto error analítico o bien a que en el ciclo anterior no se ha llevado a cabo la desorción completa de las parafinas adsorbidas. Se puede observar, como se ha advertido a partir de las campanas de desorción, que el adsorbente más resistente a la desactivación es el tamiz ADS-1c, que en los nueve ciclos del experimento alcanza una desactivación en torno al 17%. Así mismo, es el que alcanza unas capacidades de adsorción más altas. El adsorbente ADS-1b presente un grado de desactivación similar al ADS-1c, si bien su capacidad de adsorción es significativamente menor. El adsorbente ADS-2 presenta la peor capacidad de adsorción en el primer ciclo y una desactivación mayor que los adsorbentes ADS-1b y ADS-1c, perdiendo un 30% de su capacidad en los nueve ciclos. El adsorbente ADS-1a presenta las peores propiedades en cuanto a la resistencia a la desactivación, dado que pierde prácticamente toda su capacidad de adsorción (un 80%) tras los nueve ciclos del ensayo. Estas diferencias de comportamiento pueden deberse a los distintos grados de intercambio catiónico de los materiales estudiados (Magnoux *et al.*, 1999).

Tabla 6.25. Comparación entre las capacidades de adsorción y los grados de desactivación de los cuatro adsorbentes en los nueve ciclos del experimento D3.

Ciclo	$q_{des} (g/g_z) \cdot 100$					Grado de Desactivación (%)				
	1	3	5	7	9	1	3	5	7	9
ADS-1a	7.92	6.74	4.68	2.59	1.43	-	14.8	40.9	67.3	81.9
ADS-1b	8.53	8.69	9.48	8.16	6.74	-	-1.9	-11.1	4.3	21.0
ADS-1c	10.15	9.64	9.89	9.14	8.42	-	5.1	2.6	10.0	17.1
ADS-2	7.30	7.49	6.61	6.24	5.14	-	-2.6	9.4	14.5	29.5

6.3.4. Experimentos cíclicos de desactivación por olefinas (D4)

En esta serie de experimentos se han realizado tres ciclos (9 minutos de adsorción, 9 minutos de lavado y 27 minutos de desorción) con queroseno de planta dopado con distintas concentraciones de una olefina (α -dodeceno). Se ha comparado, de esta forma, la resistencia a la desactivación por este tipo de compuestos de los tamices ADS-1b y ADS-2.

En la Figuras 6.74 a 6.77 se muestran las campanas de desorción de las parafinas del queroseno de planta en el primer ciclo (izquierda) y las campanas de desorción totales en los tres ciclos (derecha) para el adsorbente ADS-b en presencia de distintas concentraciones de α -dodeceno. En las Figuras 6.78 a 6.81 se muestran los resultados equivalentes de los experimentos realizados con el tamiz ADS-2.

En todos los casos se aprecia desactivación del tamiz debido a la adsorción competitiva de la olefina y a la posible formación de coque en la superficie y en los poros del adsorbente (Sun y Shen, 2013; Misk *et al.*, 2000; Guisnet y Magnoux, 2001). En las campanas de desorción de las parafinas individuales, se puede observar un aumento de las concentraciones de $n\text{-C}_{12}$ con el incremento de la concentración de α -dodeceno debido al solapamiento de ambos compuestos en el análisis cromatográfico. Así mismo, se observa una mayor desactivación según aumenta el contenido de la olefina en la mezcla de alimentación.

Al comparar ambos tamices, se puede observar que la desactivación es más acusada en el caso del tamiz ADS-2. Este efecto puede observarse incluso en las campanas de desorción correspondientes al primer ciclo de cada experimento, que presentan capacidades de adsorción menores cuanto mayor es la concentración de olefina en el alimento.

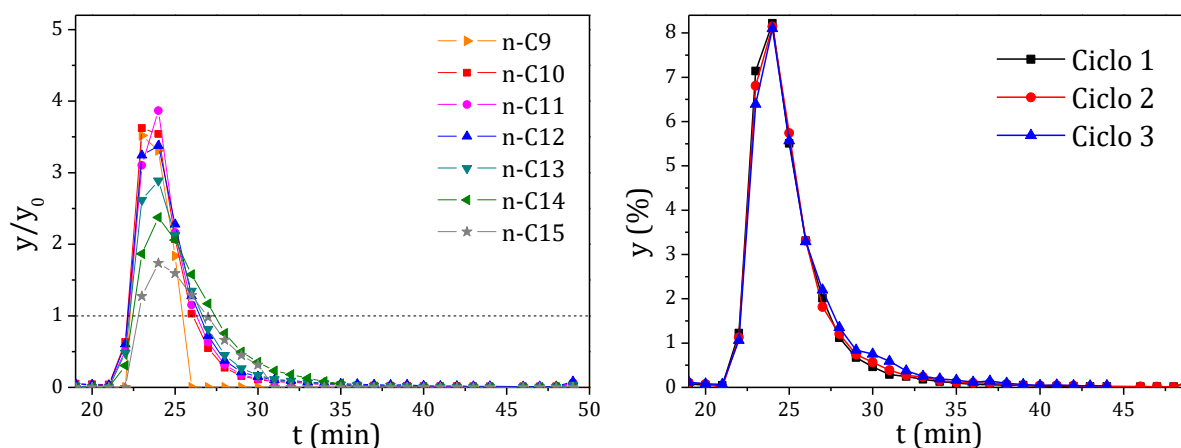


Figura 6.74. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno para el adsorbente ADS-1b.

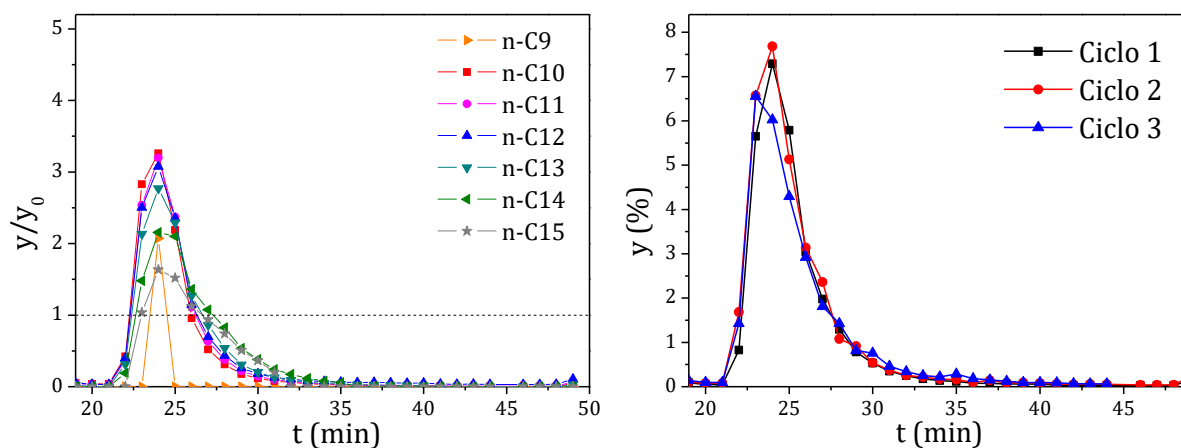


Figura 6.75. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con α -dodeceno (0.1%) para el adsorbente ADS-1b.

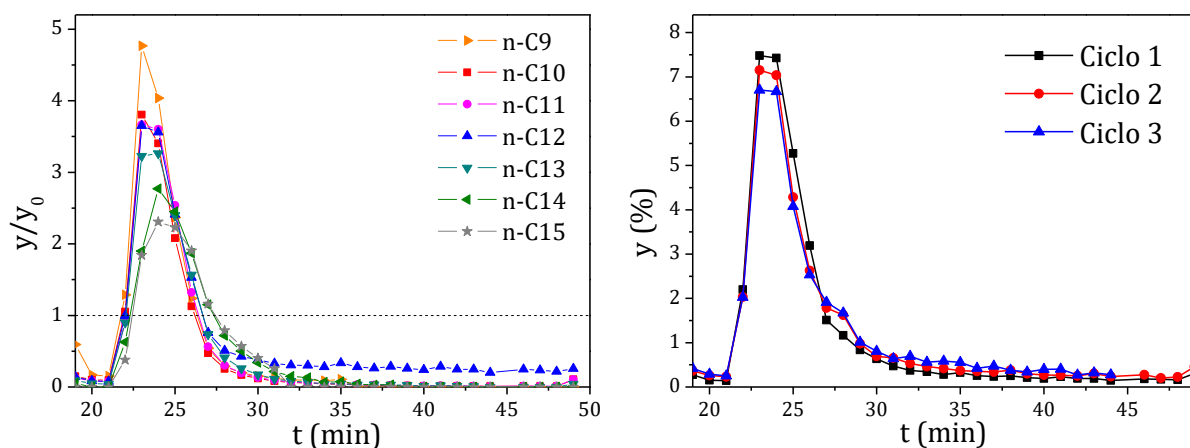


Figura 6.76. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con α -dodeceno (0.5%) para el adsorbente ADS-1b.

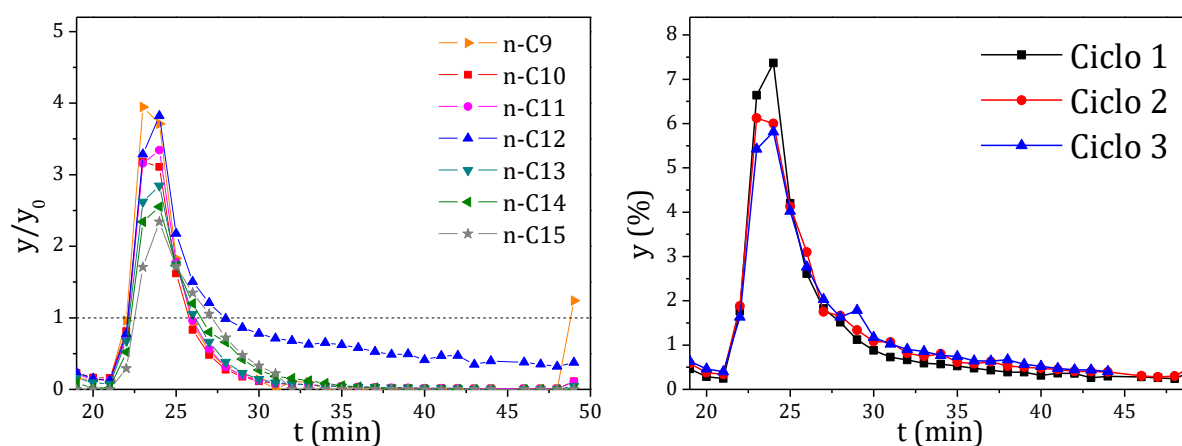


Figura 6.77. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con α -dodeceno (1%) para el adsorbente ADS-1b.

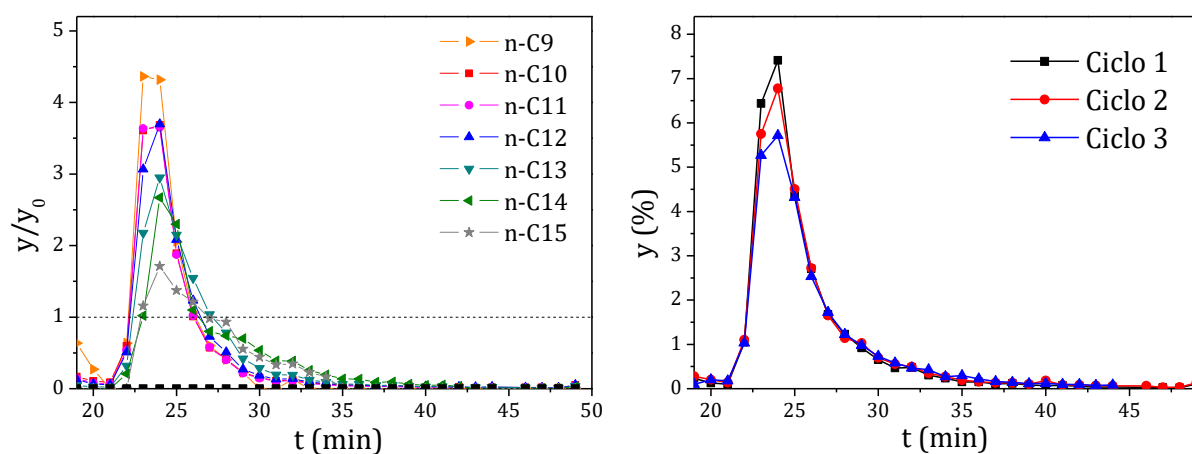


Figura 6.78. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno para el adsorbente ADS-2.

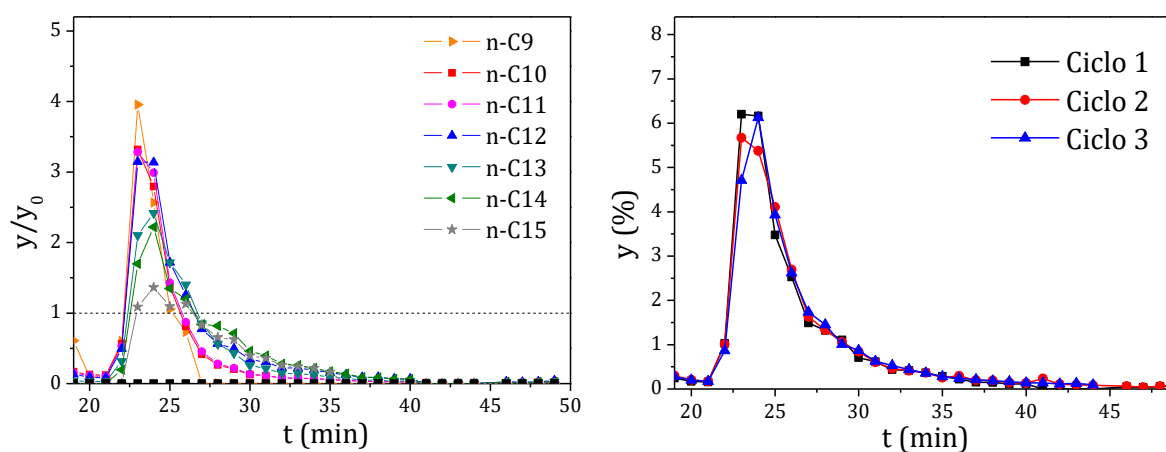


Figura 6.79. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con α -dodeceno (0.1%) para el adsorbente ADS-2.

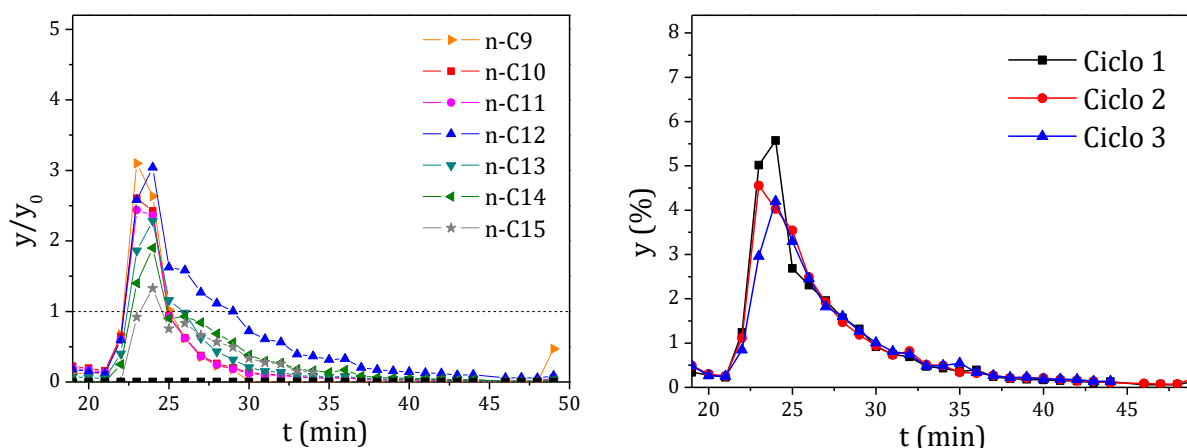


Figura 6.80. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con α -dodeceno (0.5%) para el adsorbente ADS-2.

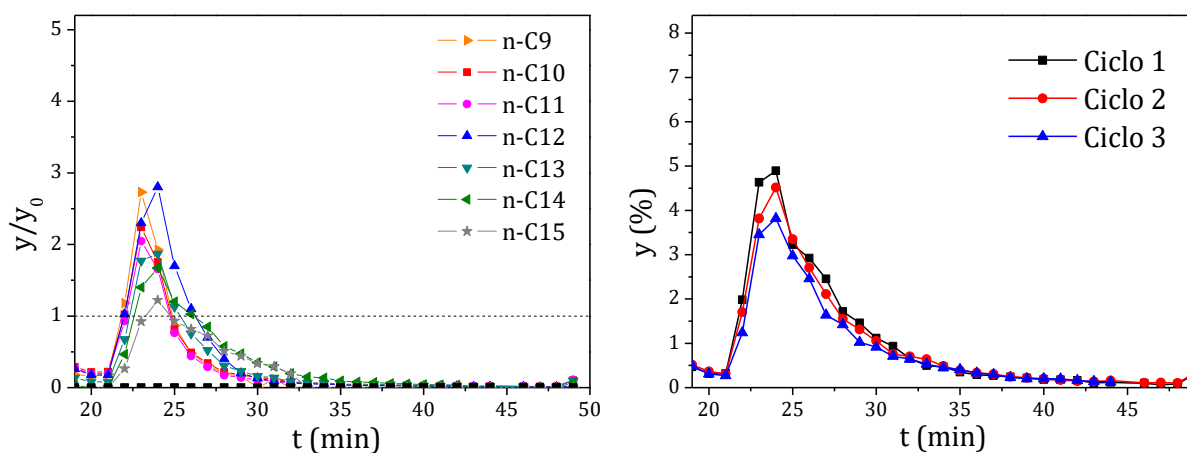


Figura 6.81. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con α -dodeceno (1%) para el adsorbente ADS-2.

6.3.5. Experimentos cíclicos de desactivación por compuestos de azufre (D5)

Para estudiar la desactivación provocada por los compuestos de azufre se ha realizado una serie de experimentos análogos a los del apartado anterior (tres ciclos de 9 minutos de adsorción, 9 minutos de lavado y 27 minutos de desorción), pero utilizando como mezcla de alimentación queroseno de planta dopado con distintas concentraciones de benzotiofeno. Se ha escogido este compuesto dado que es refractario al proceso de desulfuración y tiene una temperatura de ebullición en el intervalo del queroseno. Se ha comparado, de esta forma, la resistencia a la desactivación por compuestos de azufre de los tamices ADS-1b y ADS-2.

En la Figuras 6.82 a 6.85 se muestran las campanas de desorción de las parafinas del queroseno de planta en el primer ciclo (izquierda) y las campanas de desorción totales en los tres ciclos (derecha) para el adsorbente ADS-b en presencia de distintas concentraciones de benzotiofeno. En las Figuras 6.86 a 6.90 se muestran los resultados equivalentes de los experimentos realizados con el tamiz ADS-2.

En el caso del adsorbente ADS-1b no se aprecia una desactivación acusada del tamiz como consecuencia de la presencia de compuestos de azufre en las condiciones estudiadas, ya que su elevado tamaño molecular impide que entre en los poros del tamiz. Se podría producir la desactivación por adsorción en la boca de los poros, aunque no se observa a las concentraciones estudiadas y el efecto eluyente del resto de componentes impide su adsorción irreversible.

En el caso del tamiz ADS-2, sí que se observa una cierta desactivación como consecuencia de la presencia de benzotiofeno. Esta desactivación crece significativamente cuando las concentraciones de azufre son elevadas.

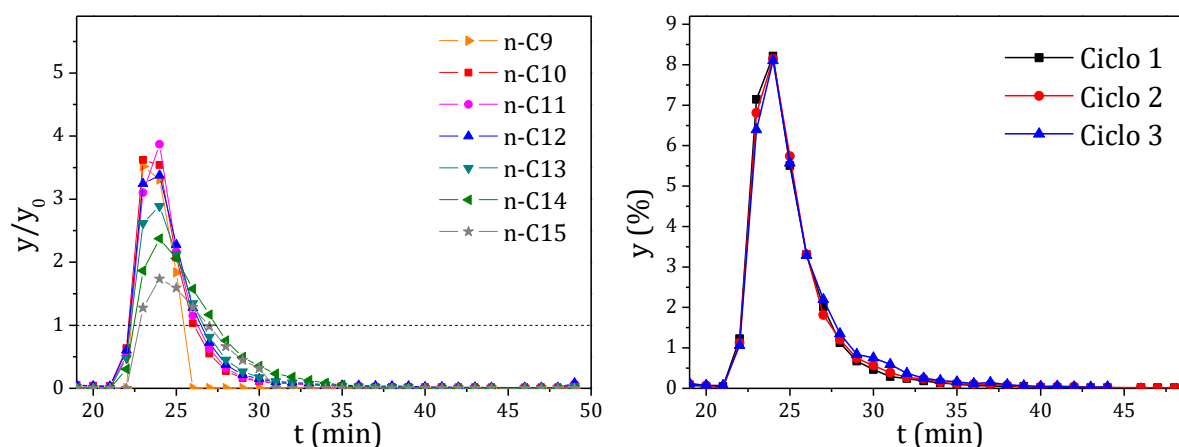


Figura 6.82. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno para el adsorbente ADS-1b.

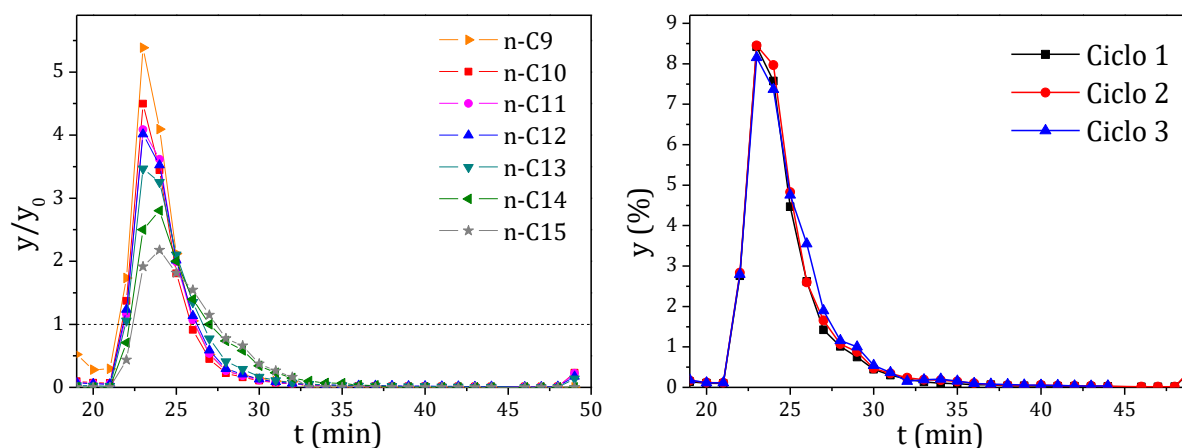


Figura 6.83. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con benzotiofeno (1.5 ppm de S) para el adsorbente ADS-1b.

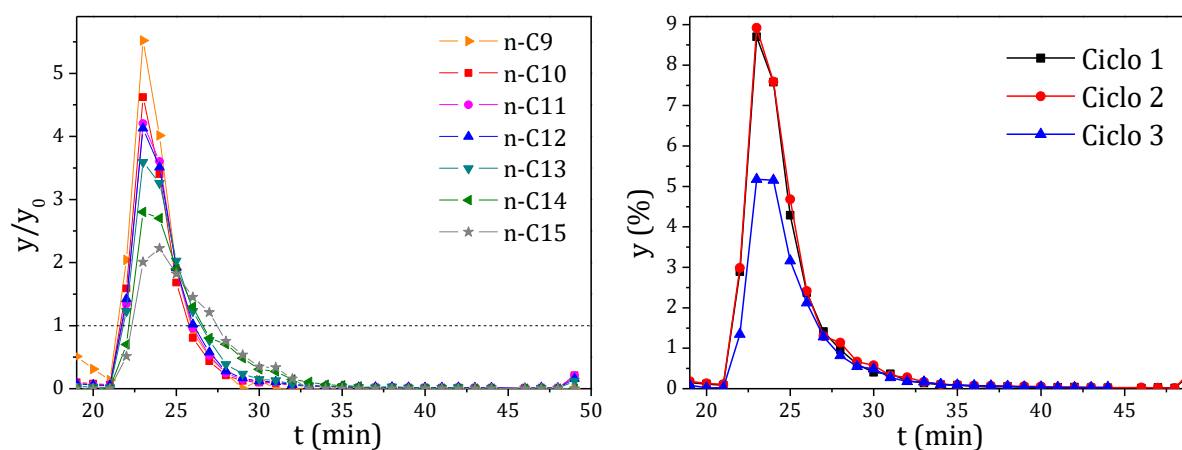


Figura 6.84. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con benzotiofeno (4 ppm de S) para el adsorbente ADS-1b.

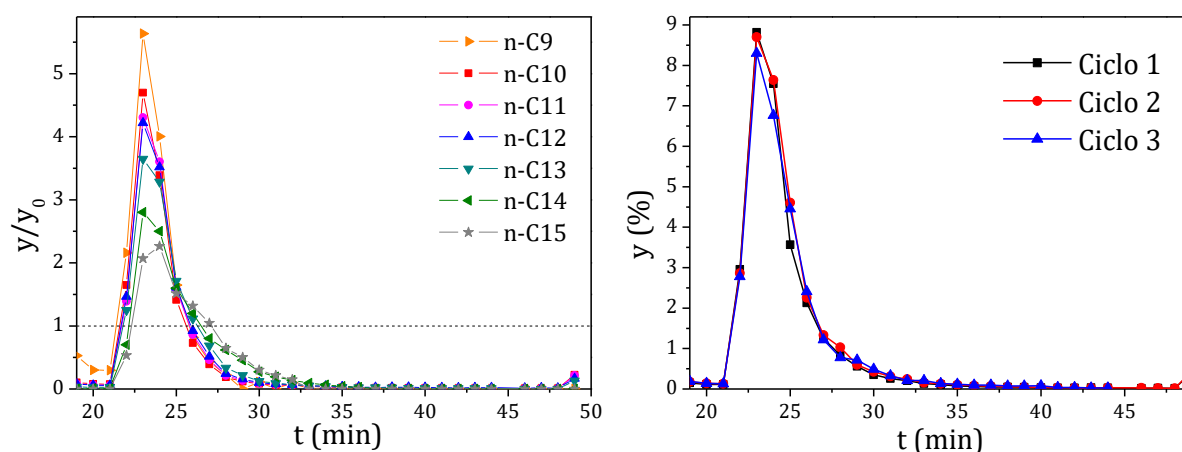


Figura 6.85. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con benzotiofeno (7.1 ppm de S) para el adsorbente ADS-1b.

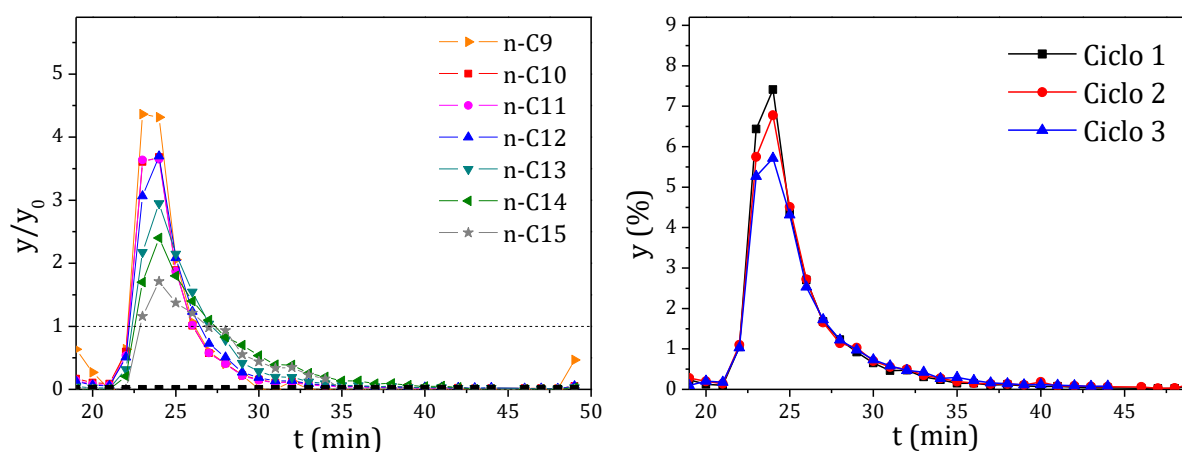


Figura 6.86. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación conqueroseno para el adsorbente ADS-2.

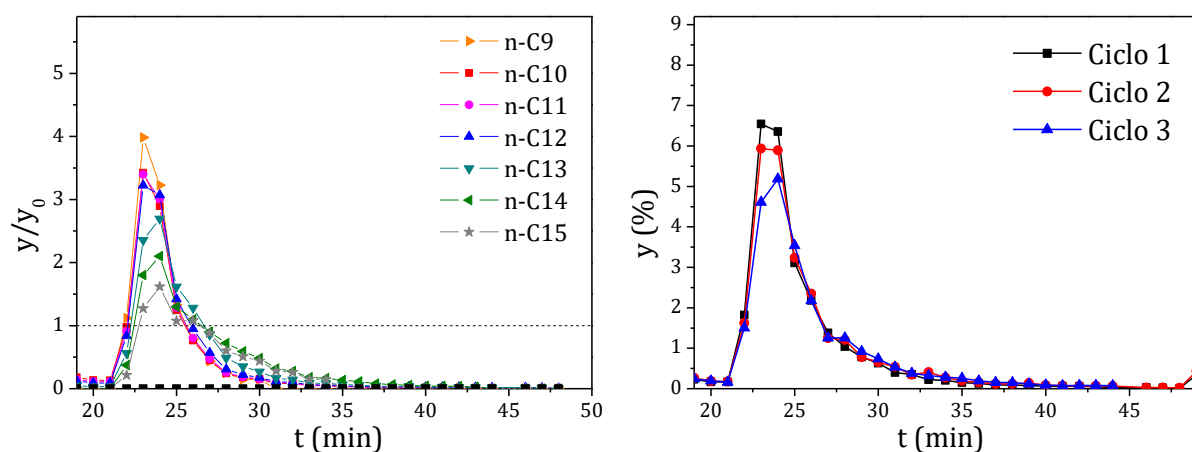


Figura 6.87. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con benzotiofeno (3 ppm de S) para el adsorbente ADS-2.

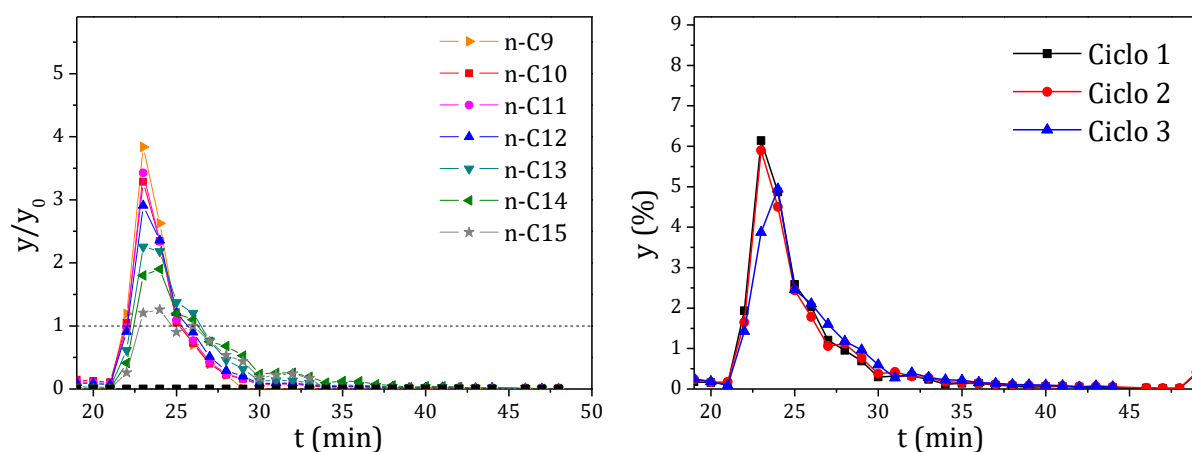


Figura 6.88. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con benzotiofeno (4.2 ppm de S) para el adsorbente ADS-2.

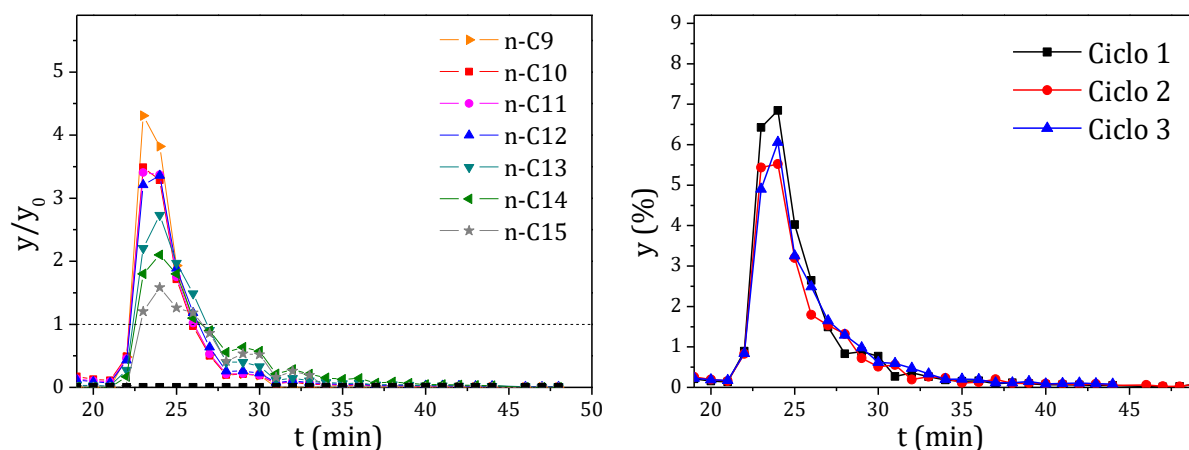


Figura 6.89. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con benzotiofeno (6.5 ppm de S) para el adsorbente ADS-2.

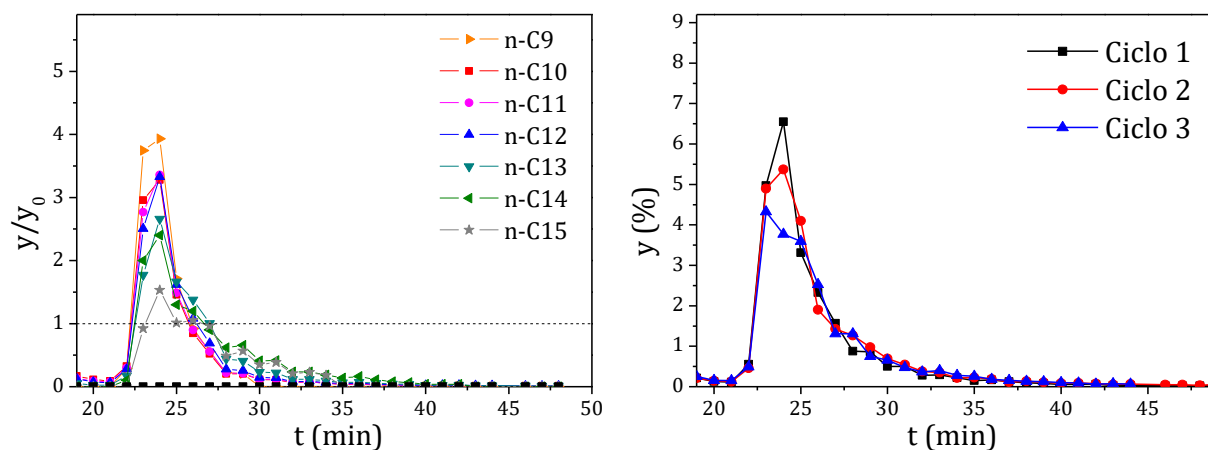


Figura 6.90. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con benzotiofeno (13.7 ppm de S) para el adsorbente ADS-2.

6.3.6. Experimentos cíclicos de desactivación por carbonilos (D6)

En la operación industrial se detectan concentraciones significativas de compuestos de naturaleza carbonílica que llegan a la unidad Molex. En esta serie de experimentos se estudia la desactivación del adsorbente ADS-1b por compuestos de tipo carbonilo. Para ello se han llevado a cabo ensayos análogos a los anteriores (tres ciclos de 9 minutos de adsorción, 9 minutos de lavado y 27 minutos de desorción), pero dopando el queroseno de planta con concentraciones variables de dodecanal.

En las Figuras 6.91 a 6.94 se muestran las campanas de desorción de las parafinas del queroseno de planta en el primer ciclo del experimento (izquierda) y las campanas de

desorción de parafinas totales en los tres ciclos del experimento (derecha) para los ensayos realizados a distintas concentraciones de dodecanal.

Se puede observar que, en el intervalo de concentraciones estudiado, no se produce una desactivación significativa del tamiz. Estos resultados son extrapolables al tamiz ADS-1c, que presenta una resistencia a la desactivación superior al adsorbente ADS-1b.

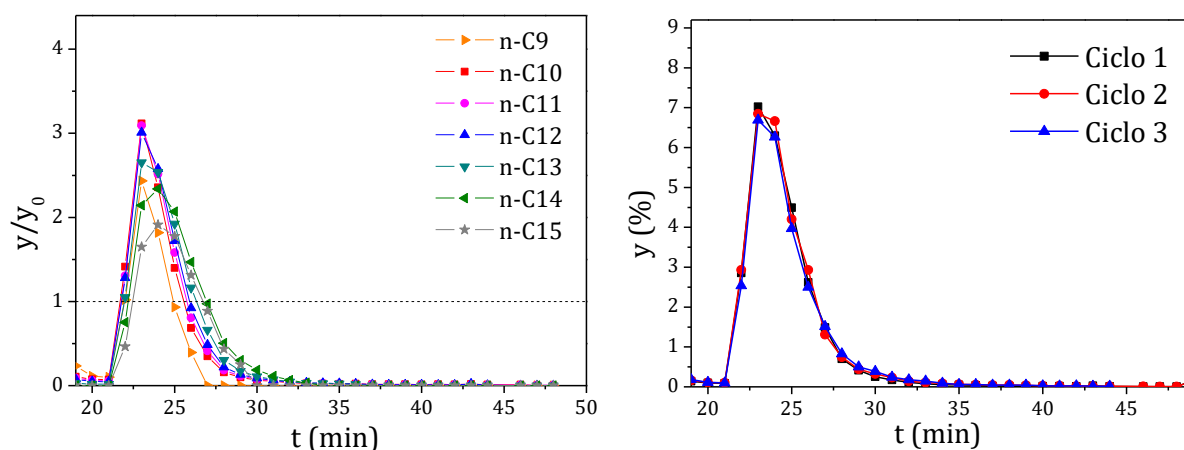


Figura 6.91. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno.

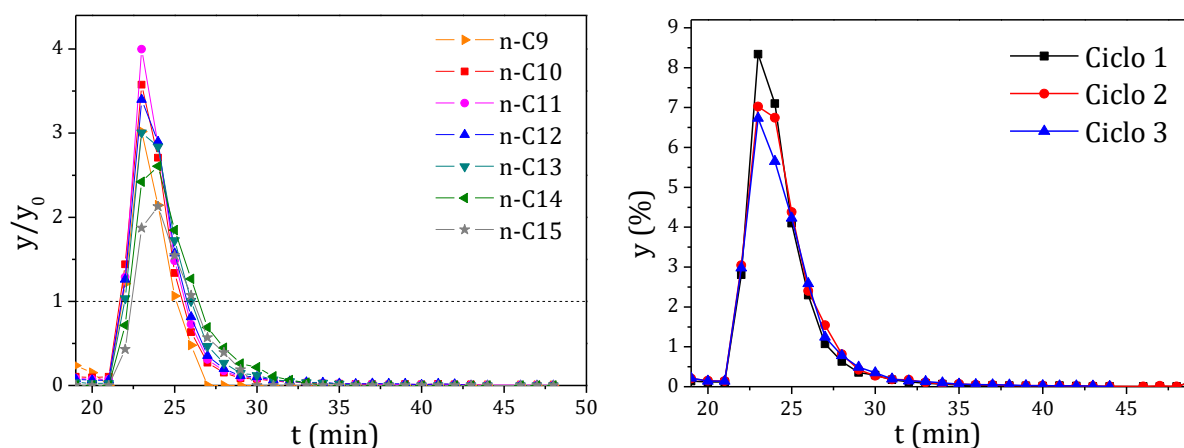


Figura 6.92. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con carbonilos (56.2 ppm de dodecanal).

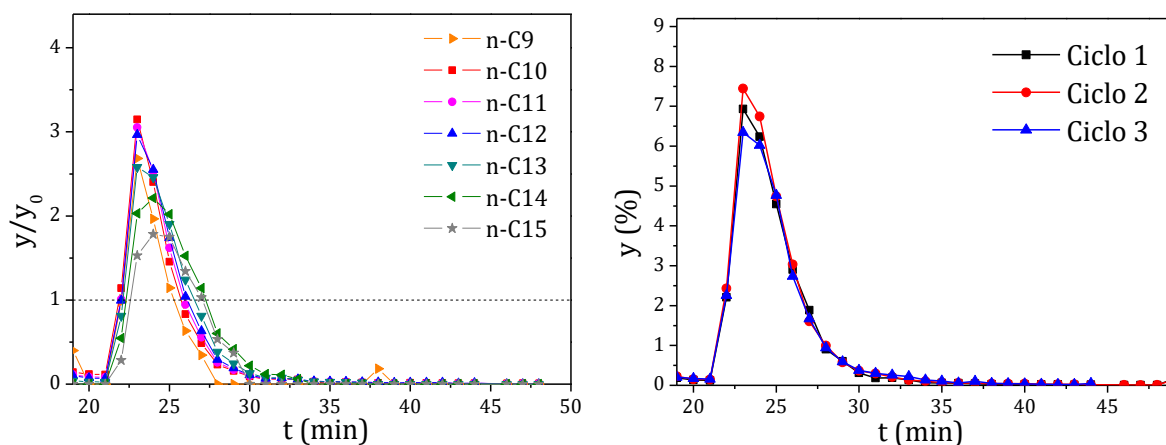


Figura 6.93. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con carbonilos (101.2 ppm de dodecanal).

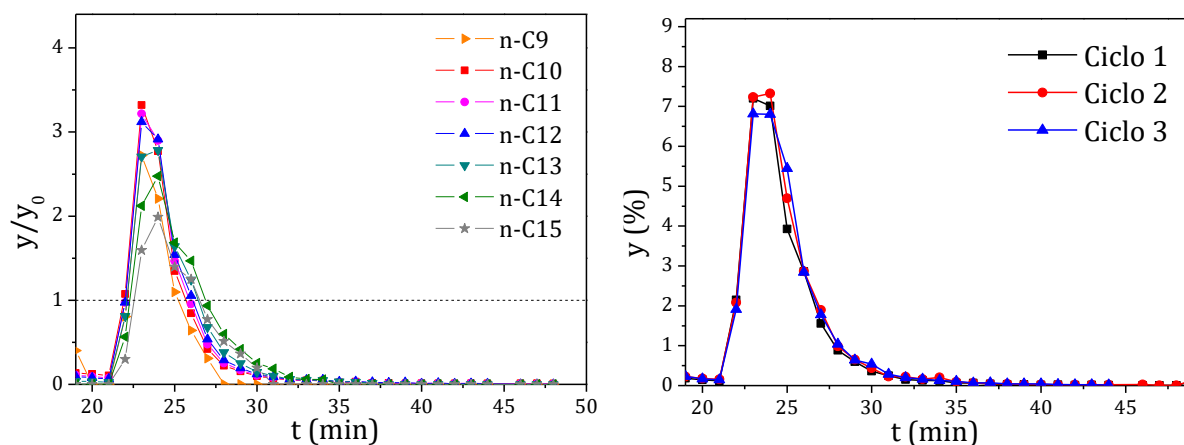


Figura 6.94. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con carbonilos (224.3 ppm de dodecanal).

6.3.7. Experimentos cíclicos de desactivación por mercaptanos (D7)

En las corrientes de alimentación al proceso Molex pueden encontrarse mercaptanos recalcitrantes al proceso de hidrodesulfuración. En esta última serie de experimentos de desactivación se ha estudiado la influencia de los mercaptanos. Las condiciones empleadas son las mismas que en los ensayos anteriores (tres ciclos de 9 minutos de adsorción, 9 minutos de lavado y 27 minutos de desorción), pero la molécula empleada para dopar el queroseno de planta es ahora el dodecanotiol.

En las Figuras 6.95 a 6.98 se muestran las campanas de desorción de las parafinas del queroseno de planta en el primer ciclo del experimento (izquierda) y de las parafinas totales en los tres ciclos realizados (derecha) para las distintas concentraciones de dodecanotiol estudiadas.

En las condiciones estudiadas no se aprecia una desactivación significativa del tamiz ADS-1b. Igual que en el caso anterior, se puede suponer que estos resultados son extrapolables al tamiz ADS-1c, por presentar una resistencia a la desactivación superior al ADS-1b.

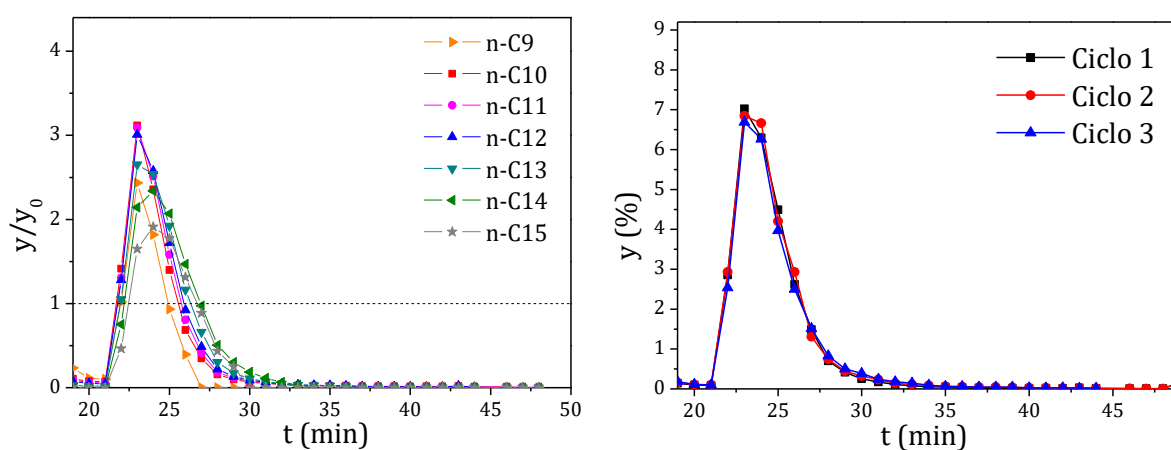


Figura 6.95. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno.

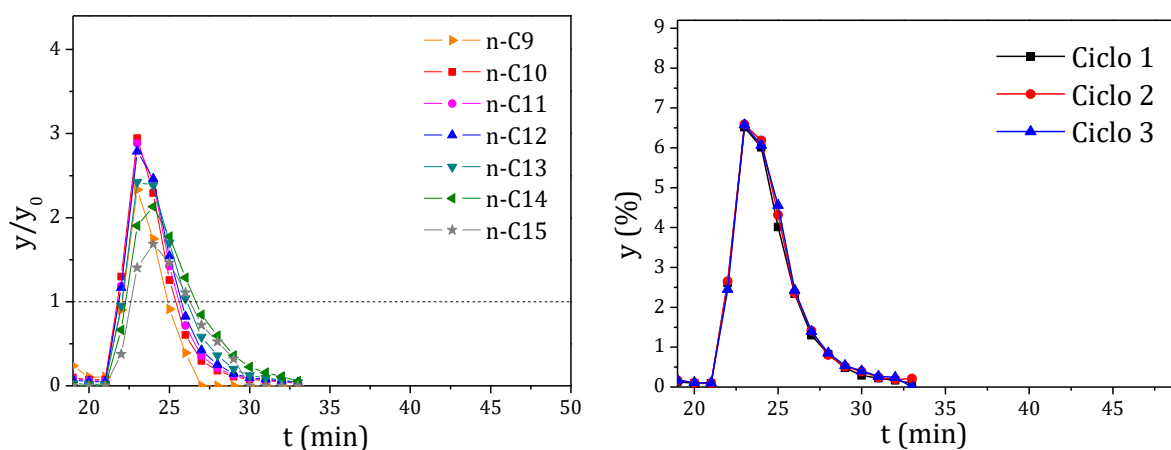


Figura 6.96. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con mercaptanos (4.3 ppm de S).

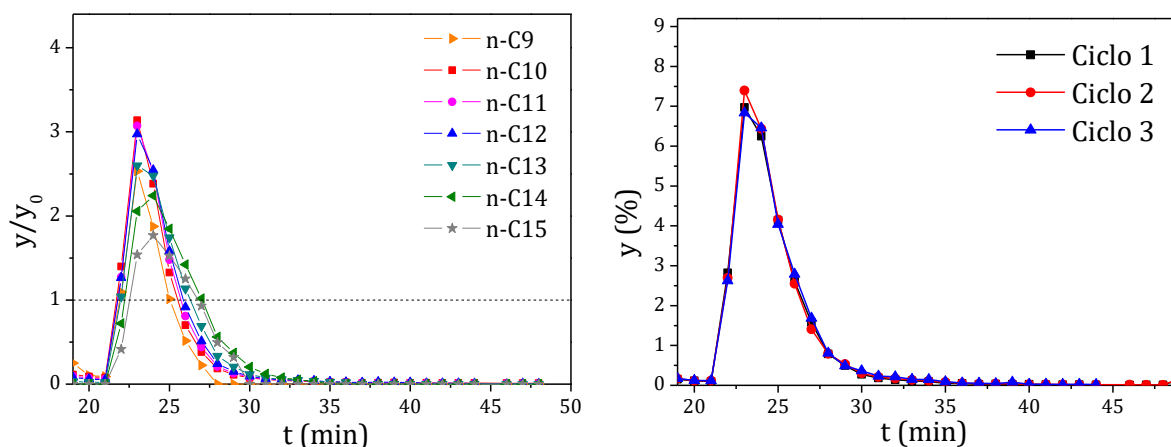


Figura 6.97. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con mercaptanos (10.6 ppm de S).

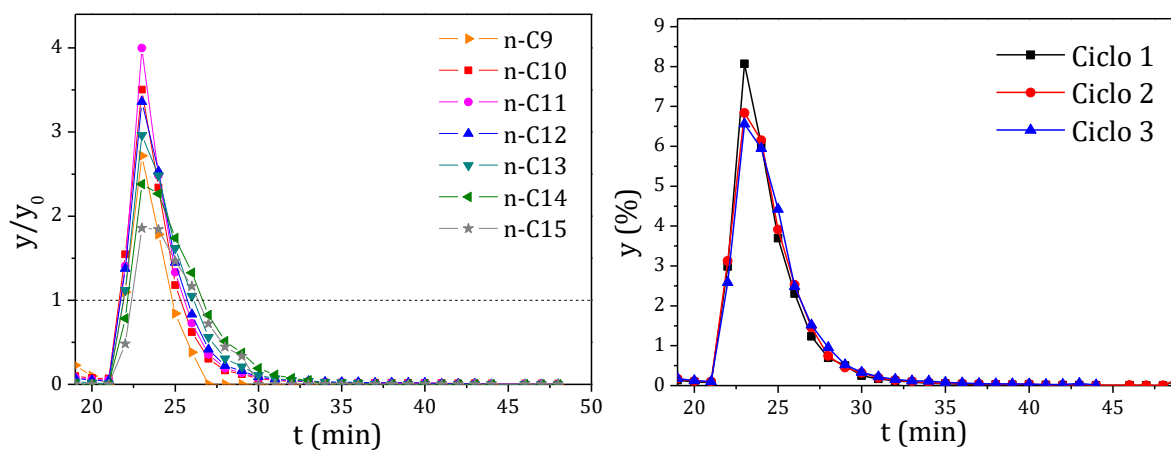


Figura 6.98. Campanas de desorción de parafinas lineales en el primer ciclo (izquierda) y de parafinas totales en los tres ciclos (derecha) en el experimento de desactivación con queroseno dopado con mercaptanos (26.2 ppm de S).

6.4. Modelado del proceso *Molex*

Para el modelado y diseño de procesos cíclicos de separación por adsorción, es preciso contar con los parámetros termodinámicos y cinéticos correspondientes a los compuestos implicados en el proceso (Storti *et al.*, 1989; Migliorini *et al.*, 2000, 1999; Gomes *et al.*, 2006). En el caso de la adsorción de parafinas lineales en zeolita 5A, en la bibliografía pueden encontrarse multitud de trabajos que estudian la adsorción en fase vapor. Sin embargo, las referencias a la adsorción de parafinas lineales de cadena larga en fase líquida son muy limitadas. Por esta razón, se han llevado a cabo una serie de experimentos para obtener los parámetros correspondientes a la adsorción en fase líquida de las parafinas lineales implicadas en el proceso, en las condiciones de operación de este.

Esta experimentación se ha llevado a cabo en tres fases distintas, conforme se ha avanzado en el conocimiento del sistema:

- Estudio de las parafinas lineales puras: El primer paso del modelado ha sido el estudio de las parafinas lineales puras (una única parafina lineal disuelta en isooctano en cada experimento). Con este objetivo se han realizado experimentos de obtención de curvas de rotura, cuyas condiciones se detallan en el Capítulo 4.3.2. Como simplificación, estos experimentos se han realizado únicamente con las parafinas lineales con un número par de carbonos, en el intervalo de pesos moleculares habitual en los querosenos empleados como alimentación al proceso: n-C₁₀ (Experimentos M2), n-C₁₂ (M3), n-C₁₄ (M4), n-C₁₆ (M5) y n-C₁₈ (M6). Por otra parte, también se han estudiado la cinética y el equilibrio del n-C₅ (M1), por utilizarse como desorbente en el proceso.
- Estudio de mezclas ternarias de n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄: Tras la obtención de los parámetros correspondientes a las parafinas puras, se realizaron una serie de experimentos con mezclas en los que se pudo observar que los parámetros de las parafinas puras no son capaces de reproducir el comportamiento de las mezclas de parafinas, ya que se trata de mezclas no ideales. Por ello, se ha realizado el estudio de las mezclas ternarias de las parafinas n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ como moléculas representativas de la composición típica del queroseno empleado como alimentación al proceso. Se han realizado dos tipos de experimentos para la obtención de los parámetros cinéticos y termodinámicos: experimentos de curvas de rotura (M7) y experimentos de desorción (M8). Las condiciones de los ensayos se detallan en el Capítulo 4.3.2.
- Estudio del efecto del desorbente (n-C₅): Durante la simulación del proceso, se pudo observar que el n-C₅ aparece en concentraciones significativas a lo largo de toda la unidad *Molex*, incluso durante la etapa de adsorción de parafinas. Por ello, se ha considerado relevante estudiar el efecto que tiene la presencia de n-C₅ sobre la adsorción de parafinas lineales mediante la realización de una serie de experimentos de curvas de rotura de mezclas cuaternarias (n-C₅, n-C₁₀,

n-C₁₂ y n-C₁₄). Las condiciones de estos experimentos (M9) se detallan en el Capítulo 4.3.2.

6.4.1. Cálculos empleados en la obtención de parámetros cinéticos y de equilibrio

Tanto en el caso de las parafinas puras como en el de las mezclas de parafinas se ha aplicado el mismo procedimiento de cálculo, modificando únicamente el número de componentes.

La capacidad de adsorción se ha calculado a partir de las curvas de rotura aplicando un balance de materia alrededor del sistema.

La masa de parafina alimentada a un tiempo t se reparte en tres términos: la masa adsorbida en el tamiz, la masa que abandona el lecho en la corriente de salida y la masa que queda en el volumen muerto de la instalación. La expresión matemática de este balance aplicado a una parafina i es la siguiente:

$$Q_V \cdot \rho_{ext} \cdot y_{0,i} \cdot t = q \cdot m_{ads} + \int_0^t Q_V \cdot \rho_{ext} \cdot y_i \cdot dt + V_{muerto} \cdot \rho_{int} \cdot y_{0,i} \quad (6.15)$$

donde:

- Q_V : Caudal volumétrico (m³·s⁻¹)
- $y_{0,i}$: Fracción másica de la parafina en la mezcla de alimentación (kg_i·kg⁻¹)
- y_i : Fracción másica de la parafina a la salida de la instalación (kg_i·kg⁻¹)
- ρ_{ext} : Densidad de la mezcla en las condiciones externas (presión atmosférica y temperatura ambiente) (kg·m⁻³)
- ρ_{int} : Densidad de la mezcla en las condiciones del interior del lecho (175 °C y 21 barg) (kg·m⁻³)
- q : Masa de parafina adsorbida por masa de adsorbente (kg_i·kg⁻¹_{ads})
- m_{ads} : Masa de adsorbente (kg_{ads})
- V_{muerto} : Volumen muerto de la instalación (m³)

Este balance supone despreciable el cambio de densidad y de caudal provocado por la modificación de la composición de la mezcla, ya que los adsorbatos están en una concentración minoritaria y tienen una densidad muy similar a la del disolvente.

El término correspondiente al volumen muerto de la instalación se puede sustituir aplicando el mismo balance al trazador (en este caso el término de masa adsorbida es nulo):

$$Q_V \cdot \rho_{ext} \cdot y_{0,traz} \cdot t = \int_0^t Q_V \cdot \rho_{ext} \cdot y_{traz} \cdot dt + V_{muerto} \cdot \rho_{int} \cdot y_{0,traz} \quad (6.16)$$

donde:

- $y_{0,traz}$: Fracción másica del trazador en la mezcla de alimentación ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
- y_{traz} : Fracción másica del trazador a la salida de la instalación ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Combinando las expresiones 6.15 y 6.16 se obtiene una ecuación que permite el cálculo de la capacidad de adsorción:

$$q = \frac{Q_V \cdot \rho_{ext} \cdot y_{0,i}}{m_{ads}} \cdot \int_0^t \left[\left(\frac{y}{y_0} \right)_{traz} - \left(\frac{y}{y_0} \right)_i \right] \cdot dt \quad (6.17)$$

Si la integración se realiza hasta un tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio, se obtiene la capacidad de saturación del adsorbente:

$$q^{eq} = \frac{Q_V \cdot \rho_{ext} \cdot y_{0,i}}{m_{ads}} \cdot \int_0^{t_{\infty}} \left[\left(\frac{y}{y_0} \right)_{traz} - \left(\frac{y}{y_0} \right)_i \right] \cdot dt \quad (6.18)$$

Para estimar la densidad de las mezclas se han empleado las densidades de los componentes puros. Suponiendo que la mezcla es ideal, se ha aplicado la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{\rho_i} \quad (6.19)$$

donde ρ_i es la densidad del componente i ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Se han realizado experimentos de adsorción con concentraciones variables de parafinas dentro del intervalo encontrado en la unidad Molex, obteniéndose las correspondientes isothermas de adsorción. Los datos de equilibrio experimentales se han ajustado al modelo de Langmuir (en el caso de las parafinas puras) o al modelo de Langmuir extendido (en el caso de las mezclas). Ambos modelos se definen mediante la siguiente expresión:

$$q_i^{eq} = \frac{q_{max,i} \cdot b_i \cdot C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \cdot C_j} \quad (6.20)$$

Cuando únicamente hay un componente que se adsorbe, esta expresión se reduce al modelo de Langmuir.

Los parámetros cinéticos (coeficiente de dispersión axial D_L , coeficientes de transferencia de materia en macroporos $k_{macro,i}$ y coeficientes de transferencia de materia en microporos, $k_{c,i}$) se han obtenido por ajuste de las curvas de rotura experimentales al modelo dinámico presentado en el apartado 5.2. Mediante el ajuste de las curvas de rotura del trazador se han obtenido los coeficientes de dispersión axial, mientras que los coeficientes de transferencia de materia se han obtenido a partir del ajuste de las curvas de rotura de las parafinas.

6.4.2. Estudio de las parafinas lineales puras (M1, M2, M3, M4, M5 y M6)

En la Tabla 6.26 se muestran las condiciones empleadas en los experimentos de curvas de rotura realizados para obtener los parámetros cinéticos y las isothermas correspondientes. Se incluyen los valores obtenidos de la dispersión axial y los coeficientes de transferencia de materia en macroporos y en microporos, junto con los intervalos de confianza y los coeficientes de determinación.

Las curvas de rotura experimentales, junto con los ajustes realizados con el modelo, se muestran en las siguientes figuras:

- n-C₅ : Figura 6.99
- n-C₁₀ : Figura 6.100 (concentraciones entre 0.1 % y 1 % en peso) y Figura 6.101 (concentraciones entre 2 % y 10 % en peso)
- n-C₁₂ : Figura 6.102 (concentraciones entre 0.1 % y 1 % en peso) y Figura 6.103 (concentraciones entre 2 % y 10 % en peso)
- n-C₁₄ : Figura 6.104 (concentraciones entre 0.1 % y 2 % en peso) y Figura 6.105 (concentraciones entre 2 % y 10 % en peso)
- n-C₁₆ : Figura 6.106 (concentraciones entre 0.1 % y 1 % en peso) y Figura 6.107 (concentraciones entre 2 % y 10 % en peso)
- n-C₁₈ : Figura 6.108 (concentraciones entre 0.1 % y 0.5 % en peso) y Figura 6.109 (concentraciones entre 1 % y 5 % en peso)

Tabla 6.26. Condiciones de las curvas de rotura obtenidas con parafinas lineales puras.

Ensayo	n-Parafina	y_0 , % peso	Q_F , mL min ⁻¹	$k_{macro,i-C8}$, m s ⁻¹	D_L , m ² s ⁻¹	$k_{c,i}$, s ⁻¹	R ²
1	n-C ₅	0.51	3	∞	1.0·10 ⁻⁴	0.019 ± 0.016	0.977
2		1.01	2	∞	9.0·10 ⁻⁵	0.020 ± 0.011	0.982
3		1.99	2	∞	9.0·10 ⁻⁵	0.017 ± 0.011	0.977
4		5.01	2	∞	8.0·10 ⁻⁵	0.020 ± 0.015	0.969
5		9.97	2	∞	1.2·10 ⁻⁴	0.030 ± 0.017	0.971
6		20.03	2	∞	9.0·10 ⁻⁵	0.050 ± 0.10	0.965
7	n-C ₁₀	0.1	10	9·10 ⁻⁷	7.0·10 ⁻⁴	0.0026 ± 0.0007	0.964
8		0.15	8	9·10 ⁻⁷	6.0·10 ⁻⁴	0.0028 ± 0.0008	0.974
9		0.2	10	9·10 ⁻⁷	7.0·10 ⁻⁴	0.0030 ± 0.0009	0.946
10		0.5	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	0.0016 ± 0.0004	0.979
11		1	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	0.0034 ± 0.0006	0.991
12		1.97	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	0.0053 ± 0.0008	0.995
13		3	5	9·10 ⁻⁷	3.0·10 ⁻⁴	0.0066 ± 0.0009	0.988
14		5	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	0.0140 ± 0.003	0.995
15		9.99	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	0.0480 ± 0.046	0.993
16	n-C ₁₂	0.1	8.4	9·10 ⁻⁷	3.5·10 ⁻⁴	(8.40±7.20)·10 ⁻⁴	0.914
17		0.2	8.2	9·10 ⁻⁷	3.9·10 ⁻⁴	(9.73±6.04)·10 ⁻⁴	0.925
18		0.5	5.8	9·10 ⁻⁷	2.3·10 ⁻⁴	(1.31±0.84)·10 ⁻³	0.801
19		0.99	6.2	9·10 ⁻⁷	6.0·10 ⁻⁴	(1.66±0.35)·10 ⁻³	0.974
20		2.01	6	9·10 ⁻⁷	1.3·10 ⁻⁴	(2.94±0.06)·10 ⁻³	0.994
21		2.99	6	9·10 ⁻⁷	1.5·10 ⁻⁴	(5.49±1.89)·10 ⁻³	0.991
22		4.99	2.5	9·10 ⁻⁷	9.8·10 ⁻⁵	(4.50±1.37)·10 ⁻³	0.998
23		9.95	2.6	9·10 ⁻⁷	1.1·10 ⁻⁴	(8.91±7.93)·10 ⁻³	0.981
24		0.1	10	9·10 ⁻⁷	7.0·10 ⁻⁴	(4.2 ± 0.5)·10 ⁻⁴	0.973
25	n-C ₁₄	0.15	8	9·10 ⁻⁷	5.0·10 ⁻⁴	(7.2 ± 1.2)·10 ⁻⁴	0.961
26		0.2	10	9·10 ⁻⁷	7.0·10 ⁻⁴	(7.0 ± 1.1)·10 ⁻⁴	0.953
27		0.5	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	0.0013 ± 0.0001	0.996
28		1	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	0.0024 ± 0.0002	0.997
29		2	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	0.0033 ± 0.0006	0.974
30		2.02	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	0.0032 ± 0.0005	0.982
31		3	5	9·10 ⁻⁷	3.5·10 ⁻⁴	0.0048 ± 0.0007	0.985
32		5	2	9·10 ⁻⁷	8.0·10 ⁻⁵	0.0083 ± 0.002	0.993
33		5.02	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	0.0082 ± 0.006	0.997
34		10.04	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	0.026 ± 0.022	0.969
35	n-C ₁₆	0.1	8.5	9·10 ⁻⁷	4.6·10 ⁻⁴	(7.36±3.64)·10 ⁻⁴	0.957
36		0.2	8.6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	(8.50±1.85)·10 ⁻⁴	0.979
37		0.5	6	9·10 ⁻⁷	2.2·10 ⁻⁴	(1.42±0.23)·10 ⁻³	0.996
38		1	6	9·10 ⁻⁷	2.7·10 ⁻⁴	(2.12±0.37)·10 ⁻³	0.996
39		2	6	9·10 ⁻⁷	3.3·10 ⁻⁴	(3.88±0.79)·10 ⁻³	0.991
40		2.99	5	9·10 ⁻⁷	1.2·10 ⁻⁴	(6.02±2.35)·10 ⁻³	0.971
41		4.97	2.6	9·10 ⁻⁷	1.2·10 ⁻⁴	(6.45±3.27)·10 ⁻³	0.978
42		9.97	2.5	9·10 ⁻⁷	8.5·10 ⁻⁵	(8.10±4.22)·10 ⁻³	0.979
43	n-C ₁₈	0.12	8	9·10 ⁻⁷	5.0·10 ⁻⁴	(2.7 ± 0.3)·10 ⁻⁴	0.963
44		0.2	10	9·10 ⁻⁷	7.0·10 ⁻⁴	(4.2 ± 0.4)·10 ⁻⁴	0.970
45		0.5	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	(8.9 ± 1.4)·10 ⁻⁴	0.973
46		0.5	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	(8.0 ± 0.9)·10 ⁻⁴	0.984
47		0.99	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	0.0016 ± 0.0002	0.991
48		2	6	9·10 ⁻⁷	4.0·10 ⁻⁴	0.0029 ± 0.0005	0.979
49		3.01	5	9·10 ⁻⁷	3.5·10 ⁻⁴	0.0038 ± 0.0006	0.986
50		4.98	2	9·10 ⁻⁷	9.0·10 ⁻⁵	0.010 ± 0.001	0.990

Temperatura = 175 °C, Presión = 21 bar, Concentración de TMB = 0.5 % en peso.

$k_{macro,TMB} = 7 \cdot 10^{-7}$. Para el resto de componentes k_{macro} se ha fijado en infinito.

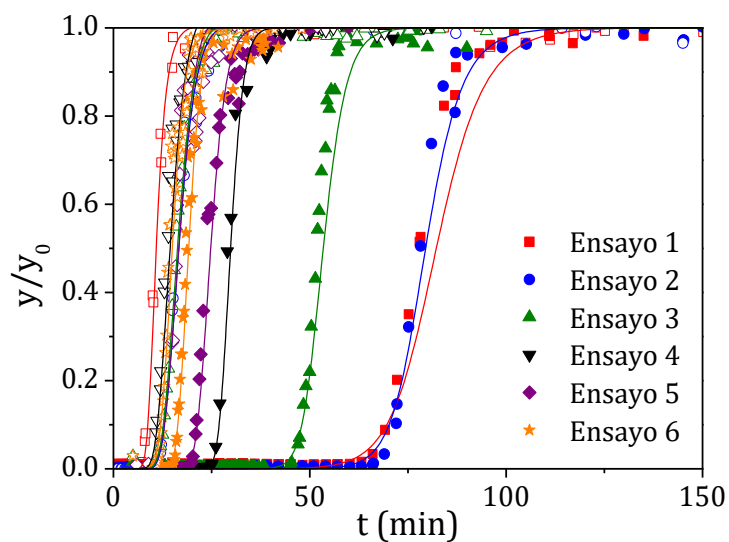


Figura 6.99. Curvas de rotura de los ensayos 1 a 6, realizados con $n\text{-C}_5$. Los símbolos representan los datos experimentales (símbolos huecos para el trazador y símbolos completos para la parafina) y las líneas representan el ajuste del modelo.

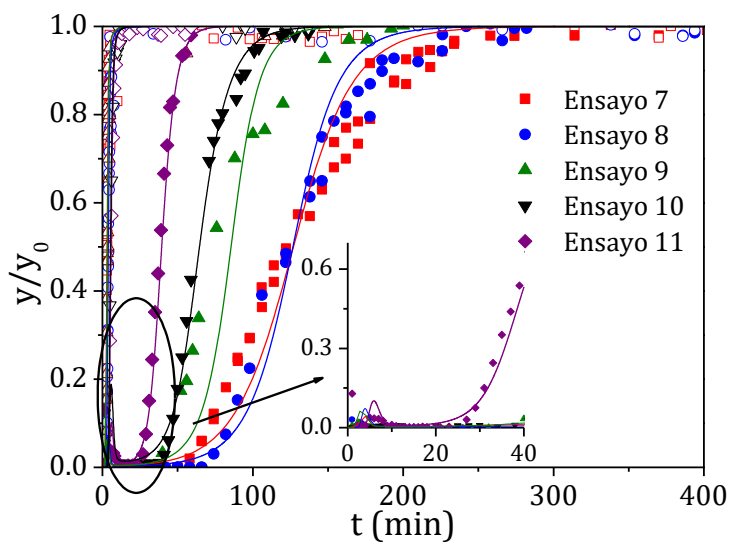


Figura 6.100. Curvas de rotura de los ensayos 7 a 11, realizados con $n\text{-C}_{10}$. Los símbolos representan los datos experimentales (símbolos huecos para el trazador y símbolos completos para la parafina) y las líneas representan el ajuste del modelo.

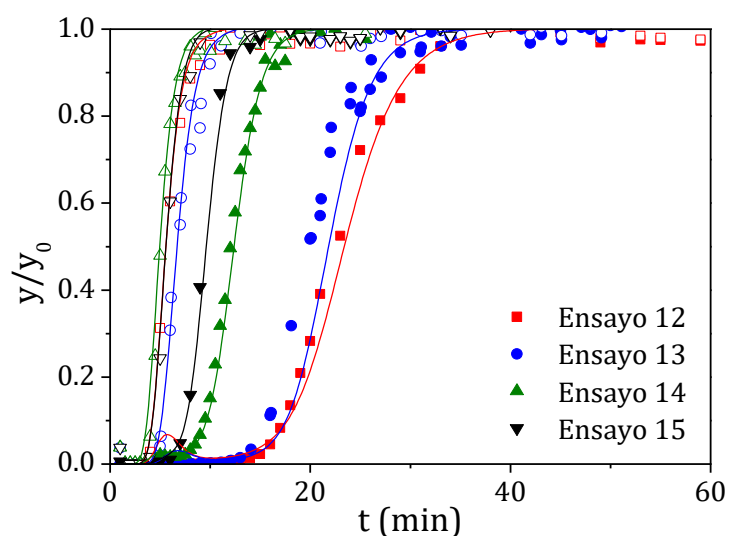


Figura 6.101. Curvas de rotura de los ensayos 12 a 15, realizados con $n\text{-C}_{10}$. Los símbolos representan los datos experimentales (símbolos huecos para el trazador y símbolos completos para la parafina) y las líneas representan el ajuste del modelo.

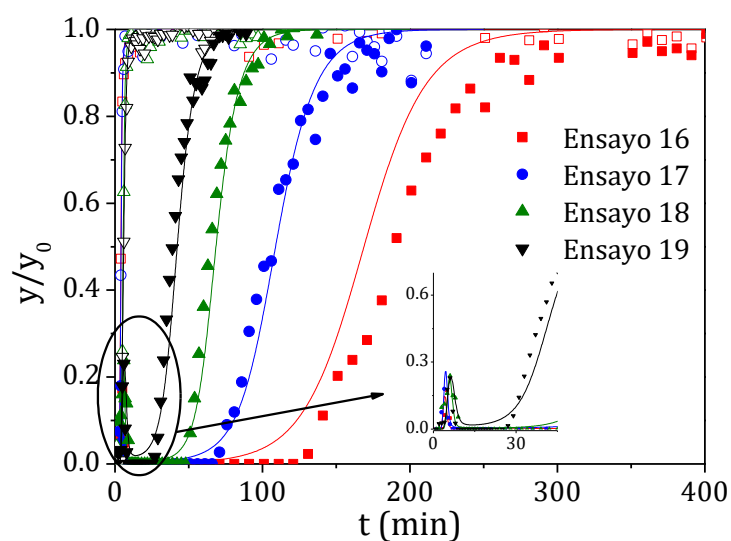


Figura 6.102. Curvas de rotura de los ensayos 16 a 19, realizados con $n\text{-C}_{12}$. Los símbolos representan los datos experimentales (símbolos huecos para el trazador y símbolos completos para la parafina) y las líneas representan el ajuste del modelo.

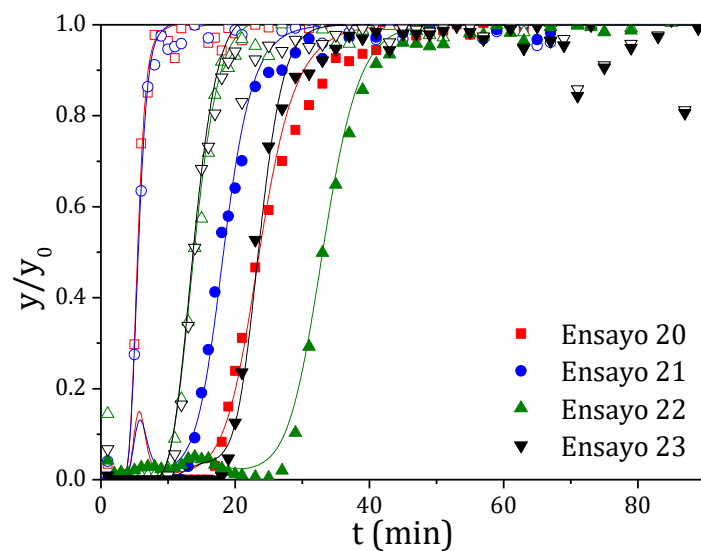


Figura 6.103. Curvas de rotura de los ensayos 20 a 23, realizados con $n\text{-C}_{12}$. Los símbolos representan los datos experimentales (símbolos huecos para el trazador y símbolos completos para la parafina) y las líneas representan el ajuste del modelo.

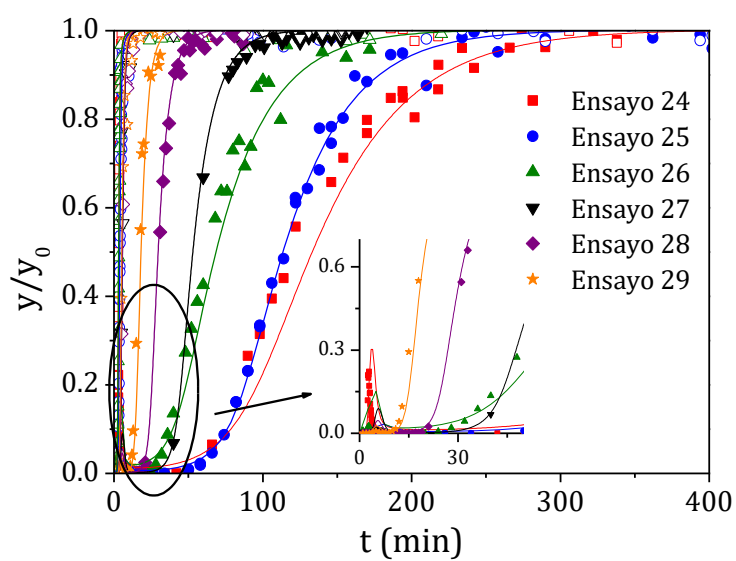


Figura 6.104. Curvas de rotura de los ensayos 24 a 29, realizados con $n\text{-C}_{14}$. Los símbolos representan los datos experimentales (símbolos huecos para el trazador y símbolos completos para la parafina) y las líneas representan el ajuste del modelo.

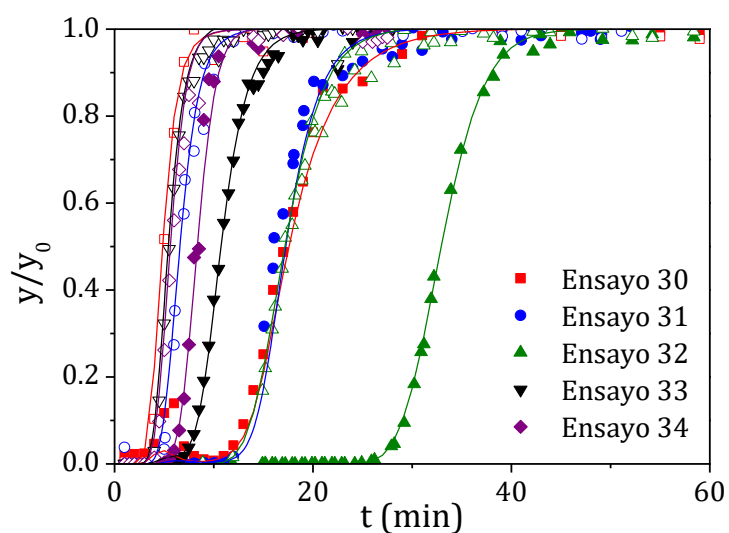


Figura 6.105. Curvas de rotura de los ensayos 30 a 34, realizados con $n\text{-C}_{14}$. Los símbolos representan los datos experimentales (símbolos huecos para el trazador y símbolos completos para la parafina) y las líneas representan el ajuste del modelo.

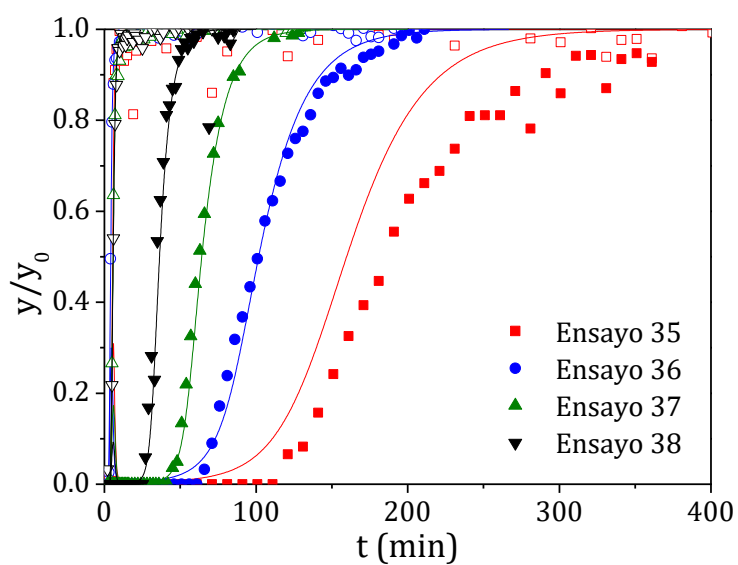


Figura 6.106. Curvas de rotura de los ensayos 35 a 38, realizados con $n\text{-C}_{16}$. Los símbolos representan los datos experimentales (símbolos huecos para el trazador y símbolos completos para la parafina) y las líneas representan el ajuste del modelo.

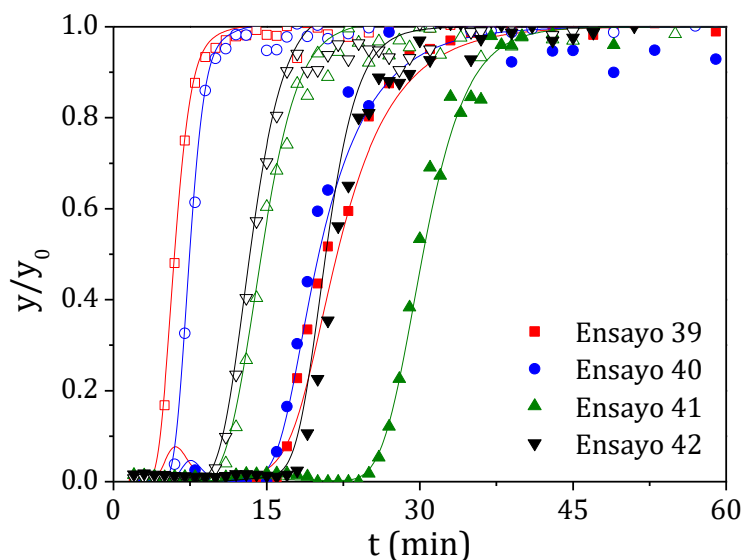


Figura 6.107. Curvas de rotura de los ensayos 39 a 42, realizados con $n\text{-C}_{16}$. Los símbolos representan los datos experimentales (símbolos huecos para el trazador y símbolos completos para la parafina) y las líneas representan el ajuste del modelo.

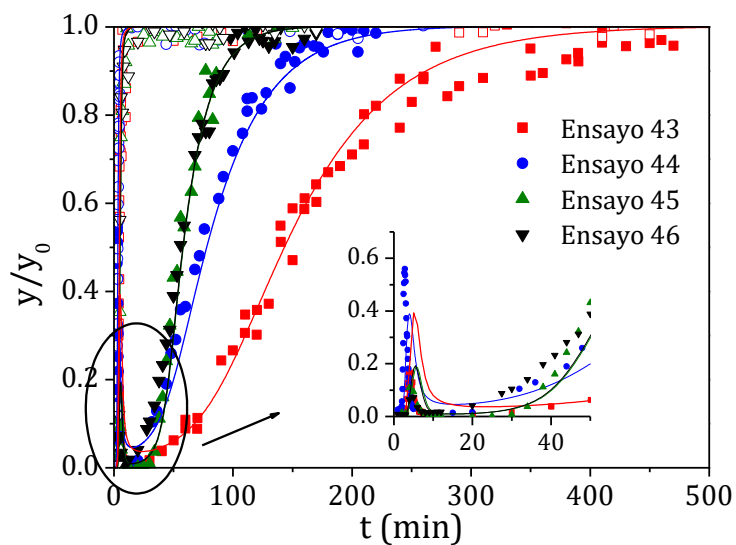


Figura 6.108. Curvas de rotura de los ensayos 43 a 46, realizados con $n\text{-C}_{18}$. Los símbolos representan los datos experimentales (símbolos huecos para el trazador y símbolos completos para la parafina) y las líneas representan el ajuste del modelo.

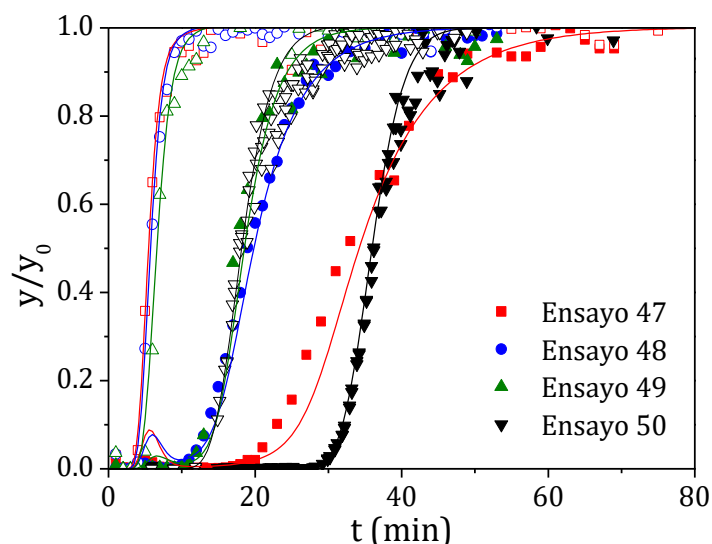


Figura 6.109. Curvas de rotura de los ensayos 47 a 50, realizados con $n\text{-C}_{18}$. Los símbolos representan los datos experimentales (símbolos huecos para el trazador y símbolos completos para la parafina) y las líneas representan el ajuste del modelo.

Se puede observar que, para un caudal fijo, las condiciones de rotura se alcanzan a tiempos más cortos al aumentar la concentración de parafinas, lo que es indicativo de que se trata de isothermas favorables. Esto también puede observarse en el aumento de la pendiente de las curvas de rotura cuando aumenta la concentración de parafina lineal.

En algunos experimentos se puede observar una cierta fluctuación de los datos experimentales, que está ocasionada por la evaporación parcial del líquido de los viales entre la toma de muestra y el análisis cromatográfico. Así mismo, algunos experimentos presentan un pico inicial en la concentración de parafina lineal, que aparece cuando se produce la rotura del trazador. Esto se asocia con la presencia de $n\text{-C}_5$ previamente adsorbido al comienzo del experimento. Inicialmente, la adsorción de la parafina está impedida por la elevada concentración de $n\text{-C}_5$ en el adsorbente, de forma que la parafina aparece en el efluente en una pequeña concentración. Cuando la concentración de pentano en el adsorbente ha disminuido lo suficiente debido a su desplazamiento por la parafina lineal, la parafina se adsorbe completamente y su concentración en la salida del lecho desciende hasta cero. Este fenómeno se manifiesta especialmente en los experimentos a baja concentración, ya que la fuerza impulsora para su adsorción es menor. El modelo desarrollado es capaz de predecir la aparición de estos picos iniciales de parafina lineal.

La capacidad de saturación se ha calculado mediante la expresión 6.18 para cada experimento y estos datos de equilibrio se han ajustado al modelo de Langmuir (ecuación 6.20). En la Figura 6.110 se muestran las isothermas experimentales y los ajustes al modelo de Langmuir de las seis parafinas lineales estudiadas. Los parámetros de ajuste al modelo de Langmuir se muestran en la Tabla 6.27. Las

concentraciones se han introducido en unidades de $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ para obtener los parámetros de la isoterma en las unidades del modelo.

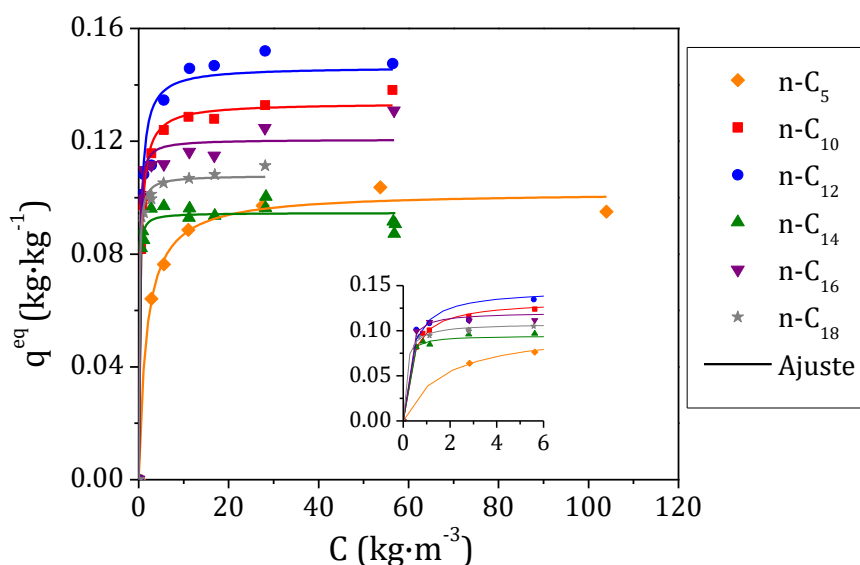


Figura 6.110. Isotermas experimentales y ajustes de Langmuir de las parafinas lineales puras.

Tabla 6.27. Parámetros de ajuste del modelo de Langmuir de las isotermas de las parafinas lineales puras.

Adsorbato	$q_{max,i}$ ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	b_i ($\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$)	R^2
n-C ₅	0.102	0.597	0.993
n-C ₁₀	0.134	2.851	0.996
n-C ₁₂	0.146	2.907	0.964
n-C ₁₄	0.095	12.78	0.979
n-C ₁₆	0.121	7.868	0.980
n-C ₁₈	0.108	7.875	0.995

Además del modelo de Langmuir, se probaron otros modelos como el de Freundlich (ecuación 2.7) y el de Langmuir-Freundlich (ecuación 2.9). No obstante, se ha escogido el modelo de Langmuir ya que proporciona un ajuste suficientemente bueno y presenta la ventaja de ser un modelo matemáticamente sencillo que no incrementa significativamente los tiempos computacionales de las simulaciones. Por otra parte, el modelo de Langmuir, a diferencia de otros modelos de isoterma de adsorción, utiliza parámetros con significado físico.

Todas las parafinas presentan una isoterma de tipo I, que es característica de materiales microporosos. Se puede observar que la parafina n-C₁₂ presenta la mayor capacidad de saturación ($q_{max,i}$). Esto puede explicarse por las distintas configuraciones que pueden

adoptar las parafinas lineales en el interior de los cristales de la zeolita 5A en función de su longitud de cadena (Jasra y Bhat, 1987). Los grupos metilo ($-\text{CH}_2-$) presentan distintas energías de interacción en función de su posición en el interior de la celda. La energía de interacción se maximiza cuando el grupo metilo se localiza en el centro de una de las aberturas de la celda unitaria. Estudios posteriores (Daems *et al.*, 2007; Punathanam *et al.*, 2011; Paoli *et al.*, 2004) han llegado a conclusiones similares, observando un marcado descenso en la capacidad de adsorción en zeolita 5A al aumentar la longitud de cadena de 12 a 14 carbonos, así como capacidades de adsorción similares para las parafinas $n\text{-C}_{14}$ y $n\text{-C}_{18}$, por medio del empleo de técnicas de simulación molecular. De esta forma, la parafina $n\text{-C}_{12}$ sería la que presenta una conformación más favorable en el interior de las cavidades del adsorbente.

Atendiendo a los valores de la constante de Langmuir b_i (parámetro relacionado con la afinidad del adsorbente hacia el adsorbato), se observa una tendencia creciente con la longitud de cadena que se interrumpe para las parafinas $n\text{-C}_{16}$ y $n\text{-C}_{18}$, lo que puede estar relacionado así mismo con la adsorción de estas moléculas en conformaciones poco favorables.

En la Figura 6.111 se muestra el efecto del caudal de alimentación sobre la dispersión axial. Este parámetro es proporcional al caudal de líquido elevado a un exponente cercano a uno. Este tipo de relación es habitual para la dispersión axial del flujo en fase líquida en un lecho fijo (Ruthven, 1984). El parámetro D_L representa la dispersión causada por el volumen muerto de la instalación (el volumen hueco en el lecho de partículas y el volumen de instalación externo al lecho).

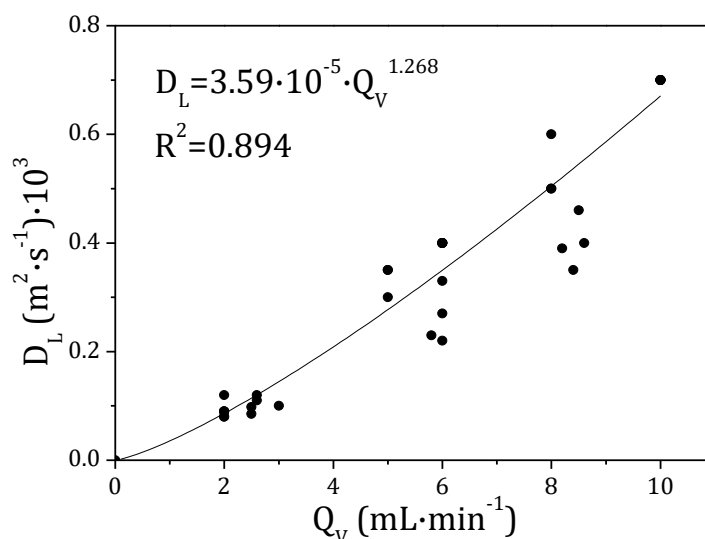


Figura 6.111. Dispersión axial frente al caudal volumétrico de los experimentos de curvas de rotura y ajuste a un modelo potencial.

Se ha observado que la mejor reproducción de las curvas experimentales se consigue cuando a los coeficientes de transferencia de materia en macroporos ($k_{macro,i}$) de las

parafinas lineales se les asigna un valor infinito. Esto indica que la transferencia de materia en estos sistemas está controlada por la difusión en los microporos de la zeolita, debido a la lenta difusión de las parafinas largas a través de las aberturas de los poros de la zeolita 5A. Los valores de $k_{macro,i}$ para el TMB y el i-C₈ no se han fijado en infinito para obtener un mejor ajuste de las curvas de rotura del TMB. Esto tiene sentido ya que estos componentes no pueden acceder a los microporos de la zeolita pero sí pueden difundir en los macroporos del aglomerante.

En la Figura 6.112 se muestra la relación entre la concentración de parafina lineal en la alimentación y los coeficientes de transferencia de materia en microporos $k_{c,i}$.

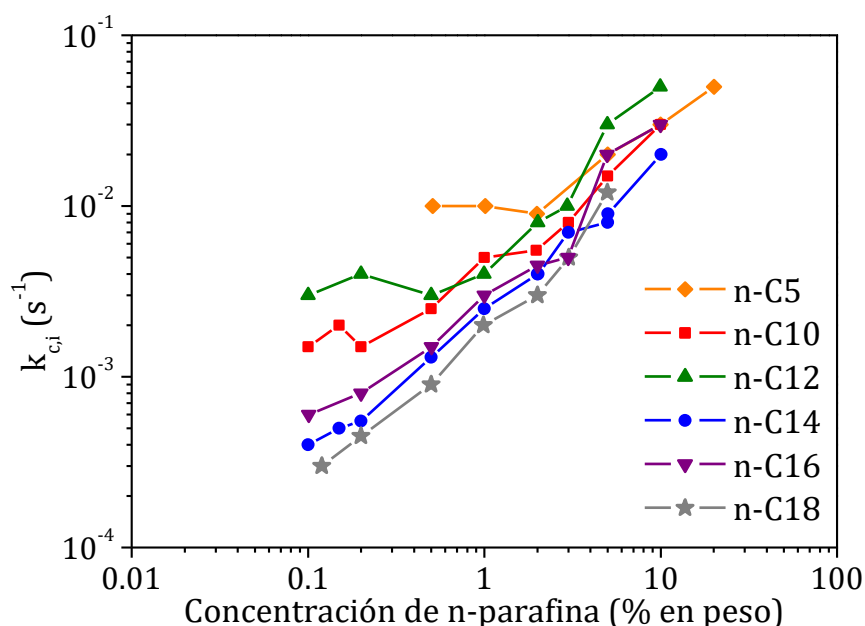


Figura 6.112. Coeficientes de transferencia de materia en microporos en función de la concentración alimentada de las parafinas lineales estudiadas.

En todas las parafinas lineales estudiadas se puede observar que el aumento de la concentración alimentada provoca un incremento en los coeficientes de transferencia de materia en microporos (Doetsch *et al.*, 1974; Ruthven, 2004). Esto se puede explicar suponiendo que la adsorción se produce mediante un mecanismo similar a la difusión superficial. Esta suposición se considera habitualmente válida para sistemas zeolíticos microporosos (Ruthven, 1984). De acuerdo con esta teoría, en condiciones de elevada concentración, una molécula adsorbida es capaz de recorrer distancias mayores hasta encontrar un sitio de adsorción libre, de modo que se incrementa la velocidad de difusión (Yang, 2003). Por otra parte, se observa una disminución de los coeficientes de transferencia de materia en microporos con la longitud de cadena, debido a la menor movilidad de las parafinas lineales de mayor número de carbonos en el interior de la estructura microporosa de la zeolita (Jobic *et al.*, 2005; Schuring *et al.*, 2000).

6.4.3. Estudio de mezclas ternarias de $n\text{-C}_{10}$, $n\text{-C}_{12}$ y $n\text{-C}_{14}$ (M7 y M8)

En la Tabla 6.28 se resumen las condiciones en las que se han llevado a cabo los experimentos para la obtención de los parámetros cinéticos y de equilibrio de las mezclas ternarias de $n\text{-C}_{10}$, $n\text{-C}_{12}$ y $n\text{-C}_{14}$. En los ensayos de adsorción se han tomado muestras en la etapa de adsorción de las parafinas para obtener las curvas de rotura, mientras que en los ensayos de desorción se ha dejado circular la mezcla de parafinas durante un tiempo suficiente para asegurar la saturación y se ha registrado la etapa de desorción haciendo pasar la mezcla de desorción (mezcla G) por el sistema.

Tabla 6.28. Condiciones empleadas en los experimentos realizados con mezclas ternarias de $n\text{-C}_{10}$, $n\text{-C}_{12}$ y $n\text{-C}_{14}$.

Ensayo	Tipo de ensayo	Q_v ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	y_0 ($n\text{-C}_{10}$) % peso	y_0 ($n\text{-C}_{12}$) % peso	y_0 ($n\text{-C}_{14}$) % peso
51	Adsorción	6	1	0	1
52	Adsorción	6.4	1	1	0
53	Adsorción	6.6	0.7	0.7	0.7
54	Adsorción	6.1	0.4	1.2	0.4
55	Adsorción	6.6	0.6	0.6	0.6
56	Adsorción	5.4	0.6	0.6	0.6
57	Adsorción	4.4	0.6	2	2
58	Adsorción	4.6	2	0.6	2
59	Adsorción	4.7	1.3	1.3	2
60	Adsorción	6.2	0.6	1.3	1.3
61	Adsorción	2.6	2	1.3	1.3
62	Adsorción	5	1.3	0.6	1.3
63	Adsorción	6	2	2	0.6
64	Adsorción	5.6	2	0.6	0.6
65	Adsorción	6.3	0.6	2	0.6
66	Adsorción	5.4	1.3	1.3	1.3
67	Adsorción	3.1	2	2	2
68	Desorción	6.2	0.67	0.66	0.66
69	Desorción	6.2	0.40	0.70	1.00
70	Desorción	6.2	1.00	0.70	0.40

Temperatura = 175 °C, Presión = 21 bar, Concentración de TMB = 0.5 % en peso.

En las Figuras 6.113 a 6.115 se muestran las curvas de rotura experimentales de los ensayos de adsorción realizados con las mezclas de n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄.

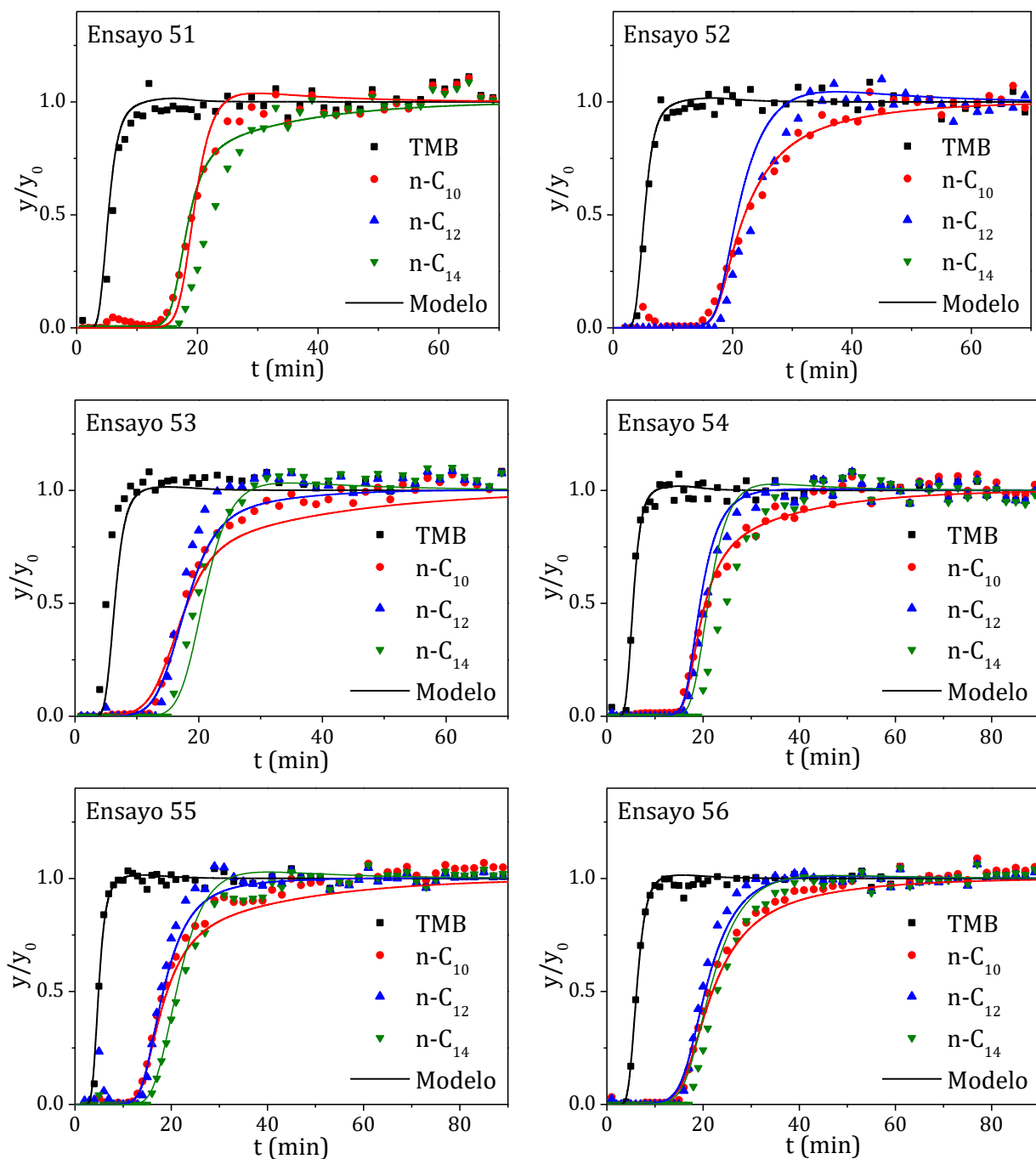


Figura 6.113. Curvas de rotura experimentales de los ensayos de adsorción con las mezclas ternarias de n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ (parte 1).

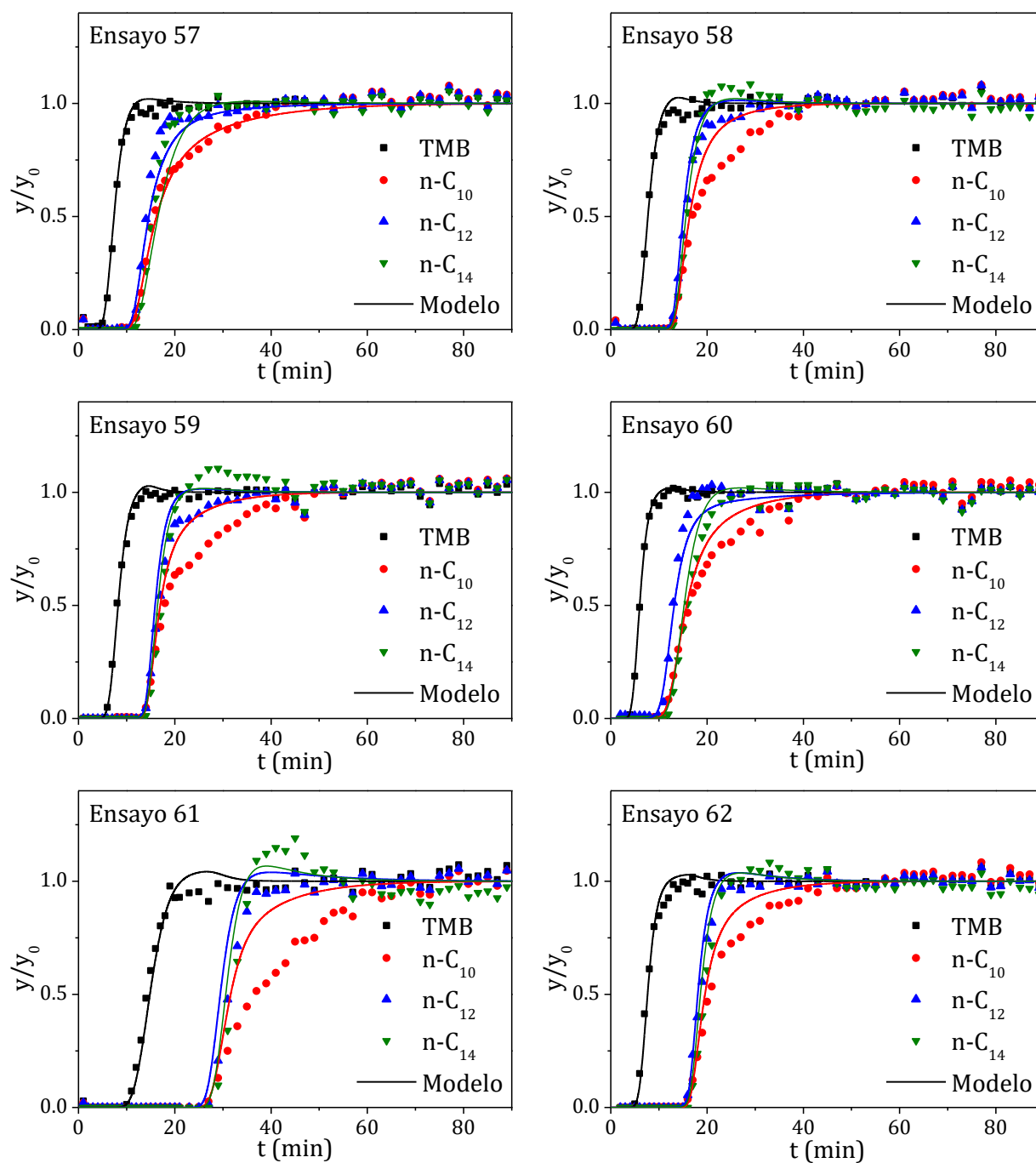


Figura 6.114. Curvas de rotura experimentales de los ensayos de adsorción con las mezclas ternarias de $n-C_{10}$, $n-C_{12}$ y $n-C_{14}$ (parte 2).

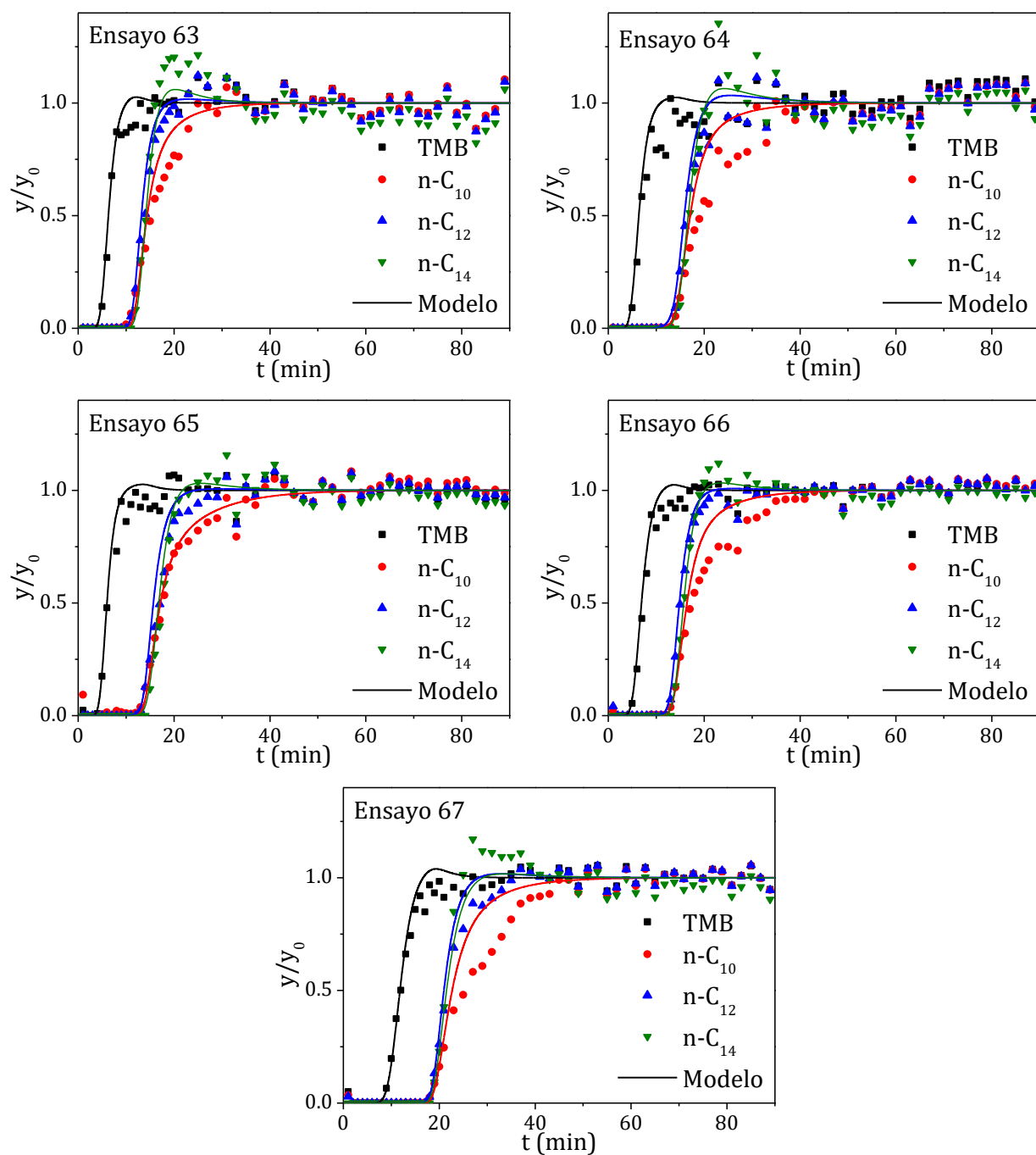


Figura 6.115. Curvas de rotura experimentales de los ensayos de adsorción con las mezclas ternarias de $n\text{-C}_{10}$, $n\text{-C}_{12}$ y $n\text{-C}_{14}$ (parte 3).

De forma análoga a los experimentos con parafinas lineales puras, las cantidades adsorbidas en el equilibrio para cada parafina se han calculado con la expresión 6.17. Los datos de equilibrio se han ajustado al modelo de Langmuir Extendido (expresión 6.20) para tres componentes. A la hora de realizar el ajuste multicomponente, se ha comprobado que el resultado era dependiente de los valores iniciales escogidos, debido a que el número de parámetros de ajuste es muy elevado. Por ello, se ha decidido fijar las capacidades máximas de adsorción en los valores obtenidos para las parafinas lineales puras (Tabla 6.27), reduciendo de este modo el número de

parámetros de ajuste. Esto es aplicable ya que límite de la isoterma multicomponente cuando un componente está en una concentración muy alta en comparación con el resto de componentes equivale al valor de q_{max} de ese componente puro.

Se ha observado que los parámetros b_i ajustados presentan un elevado grado de interdependencia. De este modo, se ha comprobado que muchas combinaciones de b_i conducen a un ajuste de calidad similar (evaluado mediante el valor de R^2): algunas combinaciones de parámetros se muestran en la Tabla 6.29. No obstante, las relaciones entre los parámetros b_i de las distintas parafinas se mantienen constantes entre los distintos ajustes, obteniéndose unos valores de R^2 similares.

Tabla 6.29. Diferentes combinaciones de parámetros de equilibrio obtenidas del ajuste multicomponente de los datos experimentales.

b_{n-c10} ($m^3 \cdot kg^{-1}$)	b_{n-c12} ($m^3 \cdot kg^{-1}$)	b_{n-c14} ($m^3 \cdot kg^{-1}$)	R^2	b_{n-c10}/b_{n-c12}	b_{n-c14}/b_{n-c12}
8,62	5,76	9,48	0,90	1,50	1,64
2,00	1,338	2,16	0,90	1,50	1,62
0,78	0,50	0,81	0,87	1,55	1,61
18,14	12,13	20,00	0,90	1,50	1,65
1,68	1,12	1,85	0,89	1,49	1,65

Esto se debe a que el sumatorio que aparece en el denominador de la ecuación de Langmuir Extendido (expresión 6.20) adquiere valores muy superiores a 1 en las condiciones estudiadas, de modo que esta ecuación proporciona resultados similares de q_i si todos los parámetros b_i se multiplican por el mismo número. Los parámetros de equilibrio obtenidos mediante esta experimentación pretenden emplearse para describir la dinámica del proceso *Molex*, donde la desorción de parafinas lineales se realiza utilizando n-C₅ como desorbente. Por esta razón, la mejor combinación de parámetros b_i se ha escogido mediante el ajuste del modelo dinámico a los datos experimentales de desorción obtenidos en los ensayos 68, 69 y 70. Las curvas de desorción obtenidas en estos experimentos se muestran en la Figura 6.116 junto con los ajustes realizados con el modelo.

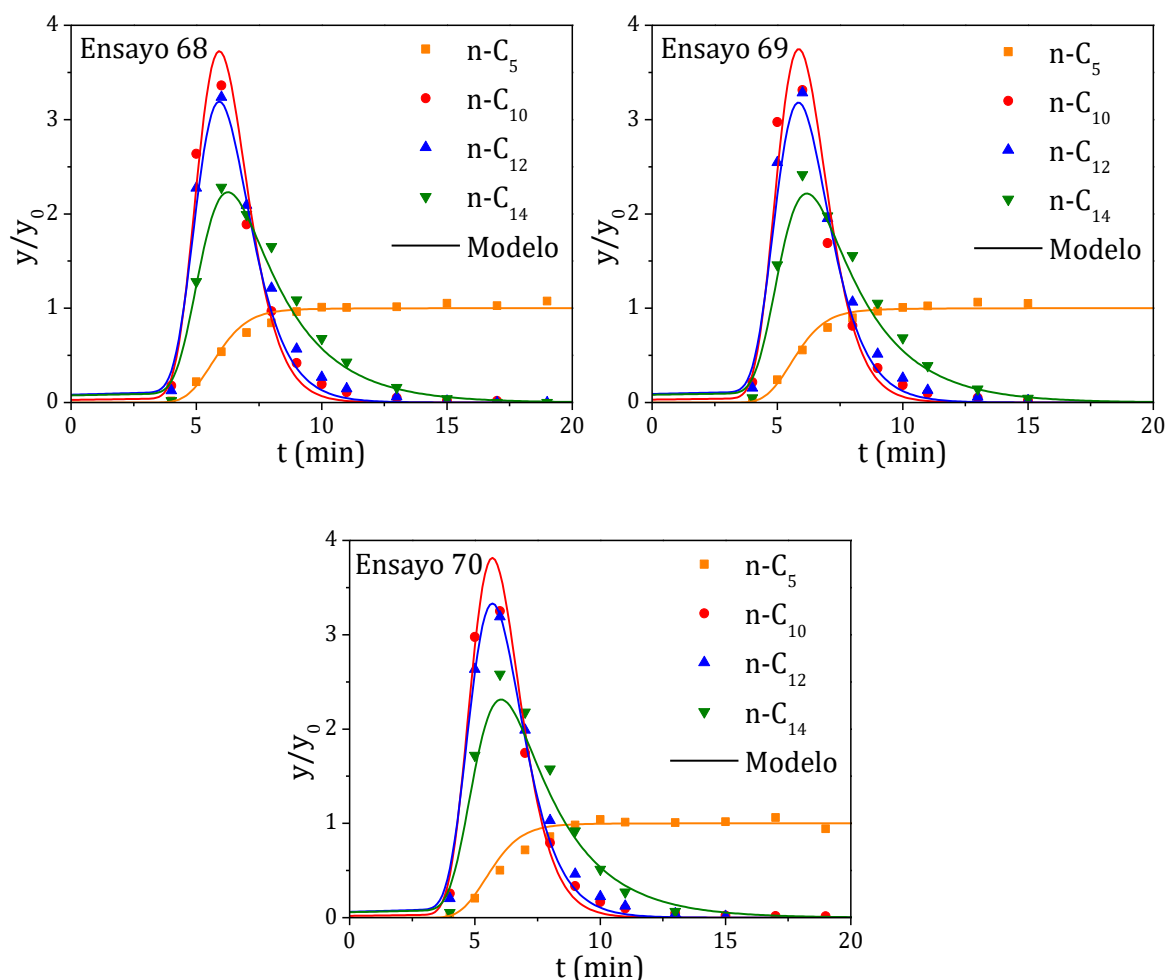


Figura 6.116. Curvas de desorción de los ensayos realizados con mezclas ternarias de $n\text{-C}_{10}$, $n\text{-C}_{12}$ y $n\text{-C}_{14}$ para seleccionar la mejor combinación de parámetros de equilibrio.

En este caso, la serie completa de experimentos de desorción se ha ajustado simultáneamente con el modelo, obteniendo unos valores promedio de los coeficientes de transferencia de materia en microporos ($k_{c,i}$) y los valores de b_i para las parafinas $n\text{-C}_5$, $n\text{-C}_{10}$, $n\text{-C}_{12}$ y $n\text{-C}_{14}$, manteniendo las relaciones b_i/b_j en el promedio de los valores obtenidos previamente en los experimentos de adsorción de mezclas ternarias. En la Tabla 6.30 se muestran los parámetros ajustados. Los valores de D_L se obtuvieron mediante la ecuación obtenida en el apartado anterior (Figura 6.111). Se puede observar que las constantes de Langmuir b_i tienen valores muy parecidos entre sí y ya no se observa la mayor afinidad del $n\text{-C}_{14}$ que se observa en los experimentos con parafinas puras. Por otra parte, se puede observar que los coeficientes de transferencia de materia son mayores para las parafinas más cortas debido a su mayor movilidad, como ya se observó en las parafinas puras.

Tabla 6.30. Resultados del ajuste de los experimentos de curvas de rotura realizados con n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ con el modelo.

Adsorbato	b_i (m ³ kg ⁻¹)	$k_{c,i}$ (s ⁻¹)
n-C ₅	1.67	0.045
n-C ₁₀	1.68	0.081
n-C ₁₂	1.12	0.027
n-C ₁₄	1.85	0.009

En las Figuras 6.113 a 6.116 se puede observar que el modelo predice con precisión las curvas de rotura y de desorción de los experimentos realizados con los parámetros obtenidos (Tabla 6.30). El modelo predice en la mayoría de los experimentos de curvas de rotura el orden de aparición de las parafinas e incluso algunos de los desplazamientos de n-C₁₄ que se producen (ensayos 61 y 63). También se predicen correctamente las curvas de desorción, en las que se aprecia una velocidad de desorción más lenta para las parafinas de cadena más larga.

Por otra parte, se han calculado las capacidades de adsorción predichas por la isoterma multicomponente obtenida. En la Figura 6.117 se muestra la comparación de las capacidades de adsorción experimentales y calculadas. Se puede apreciar una buena correlación entre los valores calculados y los resultados experimentales.

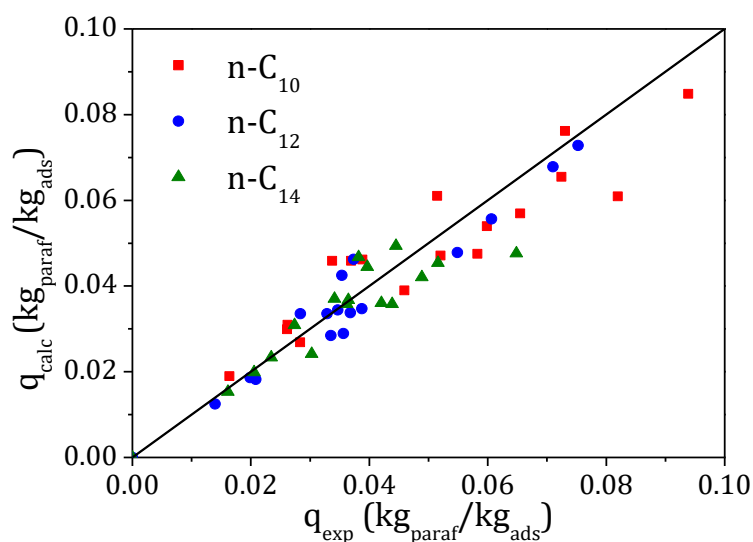


Figura 6.117. Comparación de las capacidades de adsorción experimentales y las calculadas con la isoterma multicomponente obtenida para los experimentos realizados con mezclas de n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄.

6.4.4. Estudio del efecto del desorbente (n-C₅) (M9)

A partir de los resultados de la simulación de un proceso comercial SMB para la separación de parafinas lineales (mostrados en el Capítulo 6.5) se ha podido observar que el n-C₅ aparece en concentraciones significativas en todas las zonas del proceso. Por esta razón, se ha realizado una nueva serie de experimentos de adsorción análogos a los presentados en el apartado 6.4.3. En este caso, a las mezclas de n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ se les ha añadido una concentración de n-C₅ del 1.8 % en peso, con el objetivo de estudiar el efecto que tiene esta molécula sobre la adsorción de parafinas de cadena larga.

Por otra parte, se trató de realizar la etapa de acondicionamiento del lecho con la mezcla de desorción (mezcla G) para emular las condiciones previas a la adsorción en un proceso cíclico. Sin embargo, la elevada concentración inicial de n-C₅ introducía un elevado error en el balance de materia de este componente que impedía cuantificar la masa adsorbida de forma precisa. Por ello, en los experimentos presentados, el lecho se acondiciona con una mezcla de i-C₈/n-C₅ al 98.2/1.8 % en peso.

Las condiciones empleadas en los experimentos con mezclas de n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ se presentan en la Tabla 6.31.

Tabla 6.31. Condiciones empleadas en los experimentos de curvas de rotura realizados con mezclas de n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ y capacidades de adsorción experimentales.

Ensayo	Q _v (mL·min ⁻¹)	y _{0,n-C5}	y _{0,n-C10}	y _{0,n-C12}	y _{0,n-C14}	q _{n-C5}	q _{n-C10}	q _{n-C12}	q _{n-C14}
		% en peso				kg/kg _{ads}			
71	6.2	1.84	0.20	0.21	0.21	0.096	0.007	0.013	0.022
72	6.3	1.82	0.30	0.30	0.30	0.079	0.015	0.018	0.023
73	5.8	1.81	0.10	0.20	0.31	0.082	0.004	0.010	0.026
74	6.2	1.82	0.10	0.30	0.20	0.097	0.004	0.019	0.023
75	6.3	1.80	1.30	1.30	1.30	0.057	0.026	0.030	0.051
76	6.2	1.79	0.59	0.60	0.60	0.104	0.023	0.029	0.050
77	6.2	1.81	0.30	0.11	0.30	0.089	0.009	0.004	0.030
78	6.2	1.81	0.20	0.30	0.31	0.044	0.008	0.014	0.027

Temperatura = 175 °C, Presión = 21 bar, Concentración de TMB = 0.5 % en peso.

$k_{macro,TMB} = 7 \cdot 10^{-7}$, $k_{macro,iC8} = 9 \cdot 10^{-7}$. Para el resto de componentes k_{macro} se ha fijado en infinito.

Las curvas de rotura experimentales junto con los ajustes realizados con el modelo se presentan en las Figuras 6.118 y 6.119. Se puede observar que el n-C₅ parte de una concentración y/y₀ de uno, dado que en el acondicionamiento se encuentra en la misma concentración que en la mezcla de alimentación. De esta forma, el adsorbente se encuentra inicialmente saturado en n-C₅. Cuando comienza la adsorción del resto de parafinas lineales incluidas en la mezcla de alimentación, parte del n-C₅ retenido

inicialmente en el adsorbente es desplazado, dando lugar a un pico de este componente que desciende de nuevo hasta una concentración y/y_0 de uno.

En algunos experimentos, se puede observar una cierta fluctuación de las concentraciones debido a la evaporación parcial de las muestras contenidas en los viales. Este hecho, que también se produce en otros experimentos, se acentúa debido a que el n-C₅ se encuentra en una concentración significativa y tiene una elevada volatilidad.

De forma análoga al capítulo anterior, a partir de las curvas de rotura experimentales se ha realizado un balance de materia para calcular la masa adsorbida de cada componente de la mezcla (expresión 6.17). En el caso del n-C₅, a este balance se le ha añadido un término adicional para tener en cuenta la masa adsorbida previamente durante el acondicionamiento. La masa adsorbida inicialmente de n-C₅ se ha estimado mediante la isoterma de n-C₅ obtenida en el Capítulo 6.4.2 (Tabla 6.27).

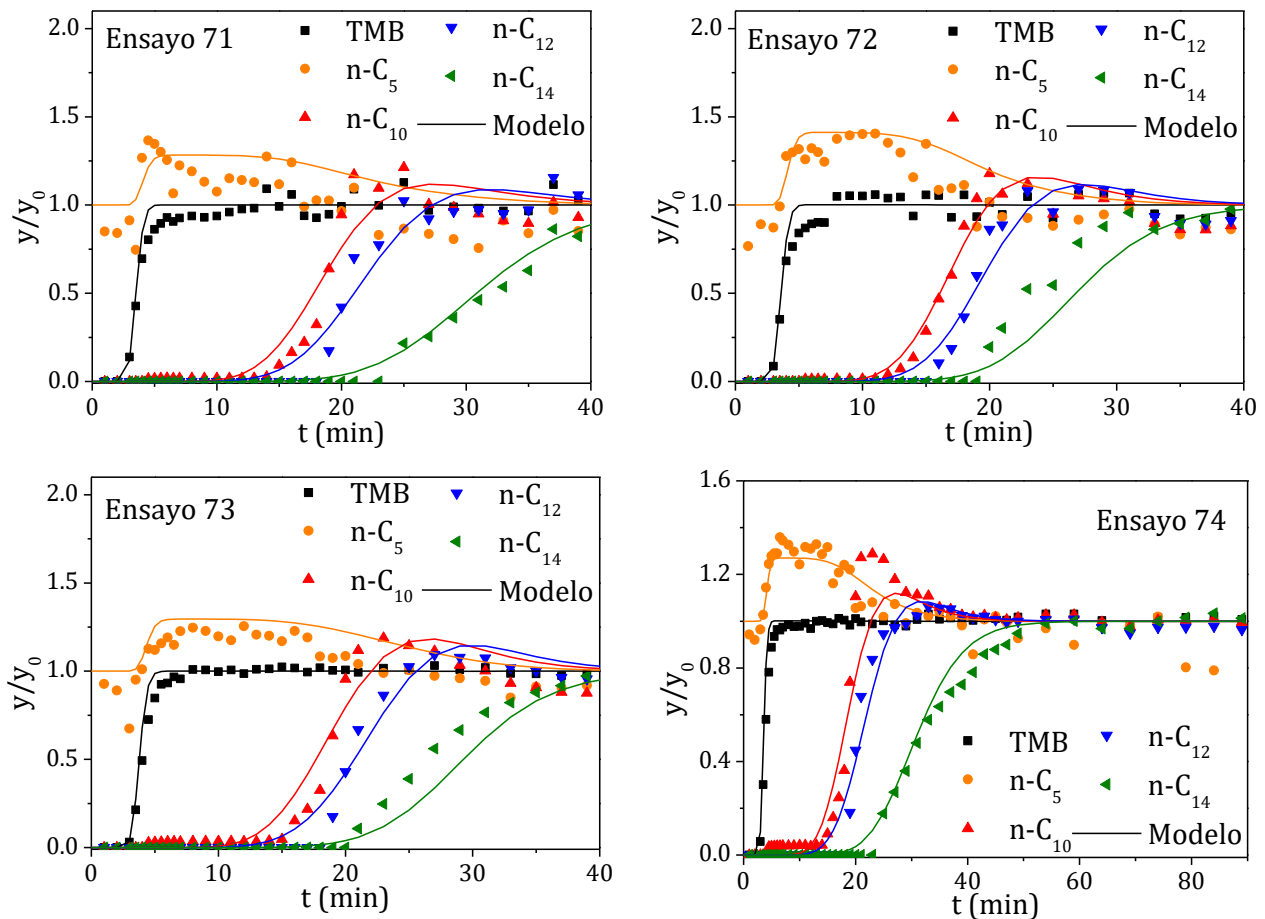


Figura 6.118. Curvas de rotura de los experimentos realizados con las mezclas de n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ (parte 1).

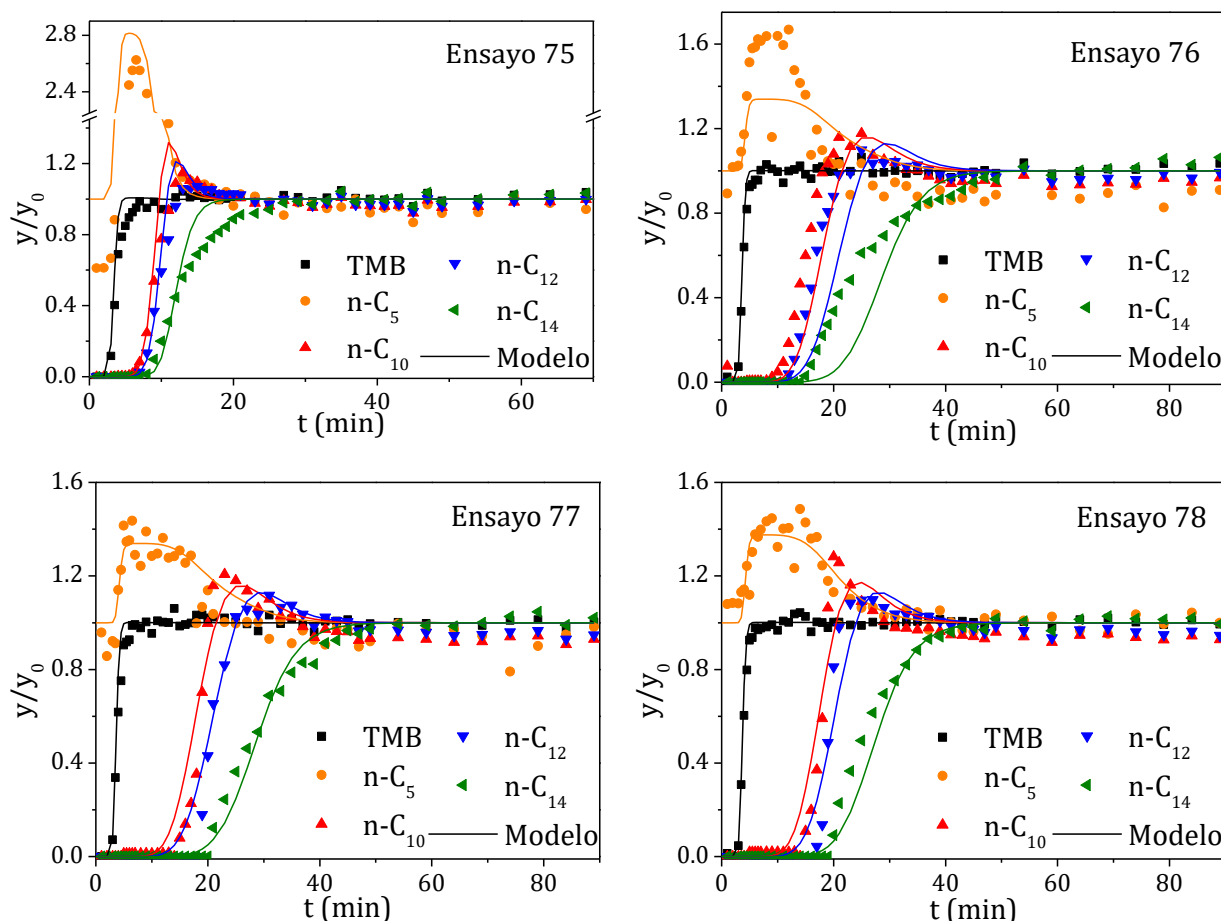


Figura 6.119. Curvas de rotura de los experimentos realizados con las mezclas de n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ (parte 2).

En este caso, los parámetros cinéticos y de equilibrio se han obtenido mediante el ajuste del modelo a todos los experimentos realizados de forma simultánea. El valor de la dispersión axial D_L se ha calculado mediante la expresión obtenida a partir de los resultados experimentales de parafinas lineales puras (Figura 6.111). Las capacidades máximas de adsorción se han fijado en los valores obtenidos para las parafinas lineales puras (Tabla 6.27). Para reducir el número de parámetros de ajuste, el parámetro b_i de n-C₅ se fijó en el valor obtenido de los experimentos de desorción del Capítulo 6.4.3 (Tabla 6.30). De esta forma, se han obtenido unos valores promedio de los coeficientes de transferencia de materia en microporos $k_{c,i}$ y los parámetros b_i de las parafinas lineales n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄. Los parámetros obtenidos mediante este procedimiento se muestran en la Tabla 6.32. Los coeficientes de transferencia de materia en microporos $k_{c,i}$ presentan valores dos órdenes de magnitud superiores a los obtenidos en ausencia de n-C₅, lo que sugiere que la presencia de una molécula más pequeña aumenta la movilidad de las parafinas lineales en el interior de la estructura microporosa del adsorbente. Así mismo, como ya se observó anteriormente, las parafinas de cadena más corta tienen una mayor movilidad en los microporos, que se refleja en unos coeficientes de transferencia de materia superiores.

Tabla 6.32. Resultados del ajuste de los experimentos de curvas de rotura realizados con n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ con el modelo.

Adsorbato	b_i (m ³ kg ⁻¹)	$k_{c,i}$ (s ⁻¹)
n-C ₅	1.67	8.374
n-C ₁₀	1.97	2.937
n-C ₁₂	2.30	2.075
n-C ₁₄	6.09	1.118

Se han calculado las capacidades de adsorción predichas por la isoterma multicomponente obtenida. En la Figura 6.120 se muestra la comparación de las capacidades de adsorción experimentales y calculadas. Se puede apreciar una buena correlación entre los valores calculados y los resultados experimentales, si bien esta correlación no es tan buena como en el caso de los experimentos realizados sin n-C₅ debido al error que introduce en la etapa analítica la evaporación de este componente.

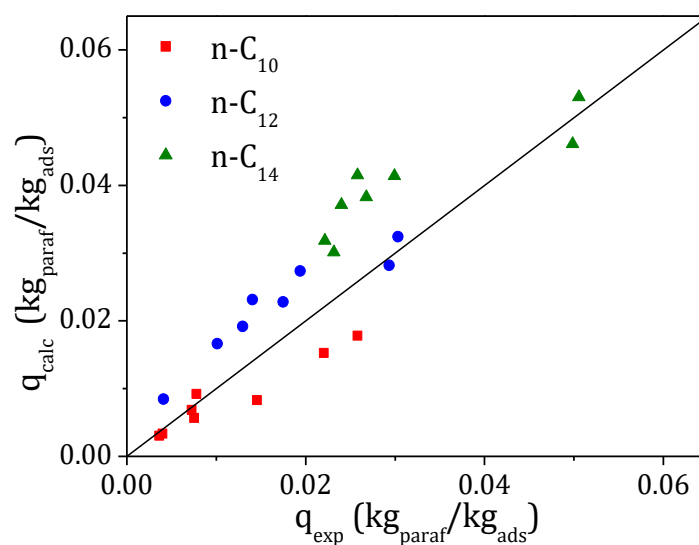


Figura 6.120. Comparación de las capacidades de adsorción experimentales y las calculadas con la isoterma multicomponente obtenida para los experimentos realizados con mezclas de n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄.

6.4.5. Comparación de resultados de las distintas series de experimentos de modelado

A partir de los experimentos de modelado realizados con parafinas lineales puras y mezclas ternarias en presencia o no de n-C₅ se han advertido diferencias significativas. En la Tabla 6.33 se comparan las constantes de Langmuir obtenidas para las parafinas n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ en los distintos tipos de experimentos realizados.

Tabla 6.33. Comparación de las constantes de Langmuir b_i (m³ kg⁻¹) obtenidas en los distintos tipos de experimentos de modelado para las parafinas n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄.

Adsorbato	Parafinas lineales	Mezclas ternarias	Mezclas ternarias
	puras	con n-C ₅	sin n-C ₅
n-C ₅	0.597	1.67	1.67
n-C ₁₀	2.851	1.97	1.68
n-C ₁₂	2.907	2.30	1.12
n-C ₁₄	12.78	6.09	1.85

Se puede observar que en el caso de las parafinas puras, así como en el de las mezclas con n-C₅, las parafinas más largas presentan valores más altos del parámetro b_i , reflejo de una mayor afinidad hacia el adsorbente. Esta tendencia no se observa en el caso de las mezclas sin n-C₅.

A partir de los parámetros de Langmuir de los tres tipos de experimentos, se han calculado las selectividades binarias del adsorbente según la siguiente expresión:

$$(\alpha_{i,j}) = \frac{q_{max,i} b_i}{q_{max,j} b_j} \quad (6.21)$$

Los valores de selectividad para cada una de las series de experimentos se muestran en la Tabla 6.34. Un valor de selectividad superior a 1, indica que el adsorbente es selectivo al componente i , mientras que un valor inferior a 1 indica que el adsorbente es selectivo hacia el componente j . Se puede observar que, en los experimentos con parafinas lineales puras, el adsorbente es selectivo hacia las parafinas de cadena más larga. Esta tendencia se invierte cuando los experimentos se realizan con mezclas de n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ (el adsorbente es más selectivo hacia el n-C₁₀ en estas condiciones). Finalmente, al incluir el n-C₅ en las mezclas, se puede observar que el adsorbente vuelve a presentar selectividad hacia las parafinas de cadena más larga.

Tabla 6.34. Selectividades binarias calculadas para las distintas series de experimentos de modelado realizados.

$\alpha_{i,j}$ (parafinas lineales puras)					$\alpha_{i,j}$ (mezclas sin n-C5)				
$\begin{matrix} i \\ j \end{matrix}$	n-C5	n-C10	n-C12	n-C14	$\begin{matrix} i \\ j \end{matrix}$	n-C5	n-C10	n-C12	n-C14
n-C5	-	6.25	7.14	20	n-C5	-	1.49	1.12	1.18
n-C10	0.16	-	1.12	3.18	n-C10	0.67	-	0.75	0.79
n-C12	0.14	0.89	-	2.84	n-C12	0.89	1.33	-	1.05
n-C14	0.05	0.31	0.35	-	n-C14	0.85	1.26	0.95	-

$\begin{matrix} i \\ j \end{matrix}$	n-C5	n-C10	n-C12	n-C14
n-C5	-	2.84	7.81	12.78
n-C10	0.16	-	2.75	4.50
n-C12	0.13	0.36	-	1.64
n-C14	0.08	0.22	0.61	-

Esta aparente inversión de la selectividad puede apreciarse directamente mediante la comparación de las curvas de rotura de los dos tipos de mezclas estudiados. En la Figura 6.121 se muestra la comparación de las curvas de rotura obtenidas con las mismas concentraciones de n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ en presencia de n-C₅ y en ausencia del mismo. Se puede observar que, en el caso del experimento sin n-C₅ la última parafina en alcanzar las condiciones de saturación es el n-C₁₀, llegando a provocar el desplazamiento de la parafina n-C₁₄, indicando que el adsorbente presenta una mayor afinidad hacia la parafina más corta. En el caso del experimento en presencia de n-C₅, esta tendencia se invierte, y es el n-C₁₄ el que satura en último lugar y provoca el desplazamiento de las parafinas de cadena más corta.

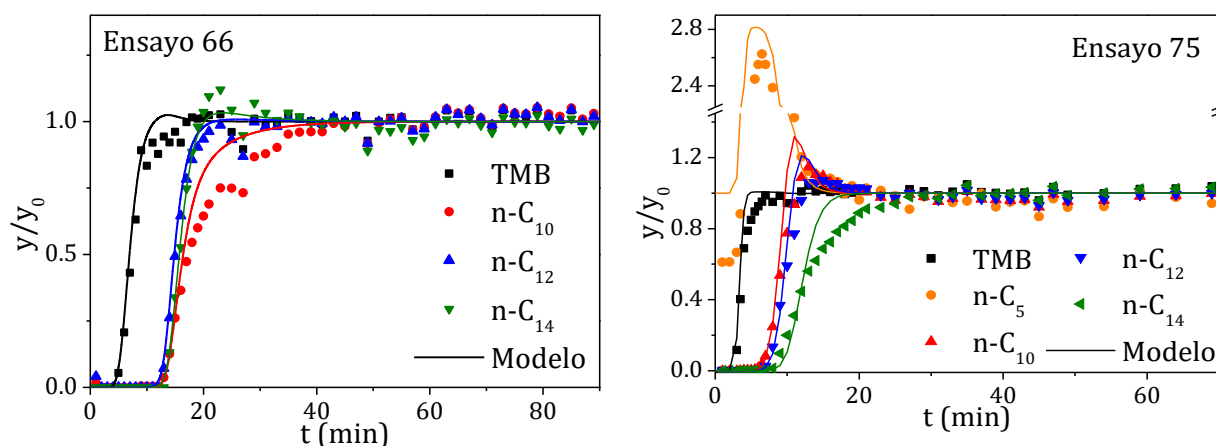


Figura 6.121. Comparación de las curvas de rotura de mezclas de $n\text{-C}_{10}$, $n\text{-C}_{12}$ y $n\text{-C}_{14}$ en ausencia de $n\text{-C}_5$ (izquierda), y en presencia de $n\text{-C}_5$ (derecha).

Con la información disponible en bibliografía, no se logró dar una explicación a esta inversión de la selectividad del adsorbente provocada por la inclusión de una molécula de menor tamaño. Este hallazgo motivó la realización de un trabajo de simulación molecular para dar explicación a este fenómeno. Los resultados de dicho trabajo se resumen en el Capítulo 6.6.

6.5. Simulaciones de un proceso SMB comercial para la separación de parafinas lineales

Los parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos de los experimentos de modelado se han incluido en el modelo presentado en el Capítulo 5.1. El modelo desarrollado se ha integrado en el programa SMBSIM® para la simulación de procesos SMB, cuya descripción detallada se presenta en el apartado 5.3. Utilizando este programa se han realizado simulaciones de un proceso SMB comercial para la separación de parafinas lineales (Bieser, 1977), con el objetivo de validar el modelo dinámico desarrollado para la adsorción de parafinas lineales.

Las simulaciones se han realizado en tres fases, conforme se ha avanzado en el modelado del sistema. Por ello, en este apartado se presentan las simulaciones realizadas utilizando los parámetros obtenidos de las tres series de experimentos de modelado:

- A) Parafinas lineales puras.
- B) Mezclas de n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄.
- C) Mezclas de n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄.

En la Figura 6.122 se muestra el diagrama de flujo del proceso a simular y la información disponible en la patente. Cabe destacar que la patente omite parte de la información, como las densidades de las mezclas involucradas. Por ello, algunas composiciones de las mostradas en la Figura 6.122 (las que aparecen subrayadas) se han estimado suponiendo que la fracción molar es equivalente a la fracción volumétrica.

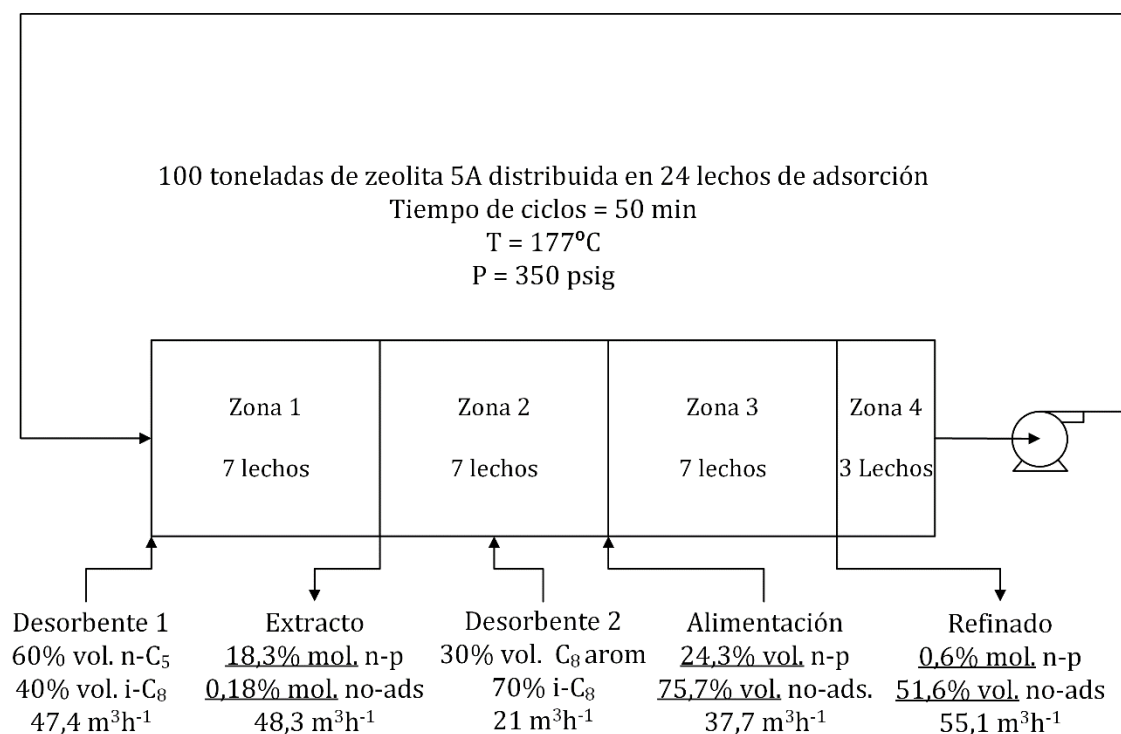


Figura 6.122. Diagrama de flujo del proceso SMB para la separación de parafinas lineales documentado en la patente (Bieser, 1977). Las composiciones subrayadas son aproximadas.

Para poder simular el proceso, se han supuesto una serie de simplificaciones:

- Dado que la composición exacta de la mezcla de alimentación es desconocida, la distribución de parafinas lineales alimentada se describe utilizando, bien una única parafina lineal (simulación A), bien una mezcla de las parafinas n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ (simulaciones B y C).
- La mezcla de componentes no adsorbibles de la mezcla de alimentación (parafinas ramificadas y compuestos aromáticos) se han descrito por medio de un único componente que no se adsorbe. Así mismo, la mezcla de aromáticos de C₈ que se alimentan con la corriente de Desorbente 2 se ha descrito como un único componente.

En el caso de la simulación A, únicamente se presentan los resultados que suponen que la parafina lineal que compone la alimentación es n-C₁₀, debido a que este es el caso que proporcionó mejores resultados.

Los parámetros de entrada de las simulaciones se resumen en la Tabla 6.35.

Tabla 6.35. Parámetros de entrada empleados en las simulaciones del proceso SMB descrito en (Bieser, 1977).

Número de lechos	24
Configuración	7-1-6-7-3
Tiempo de cambio de posición de la válvula rotatoria	125 s
Presión de succión de la bomba de recirculación	24.8 bar
Longitud de lecho	1.135 m (Minceva y Rodrigues, 2002)
Radio de lecho	1.195 m
Porosidad de lecho	0.4
Densidad de partícula	1364 kg m ⁻³
Porosidad de partícula	0.347
Radio de partícula	5·10 ⁻⁴ m
	$k_{macro,i} = \infty$;
Coeficientes de transferencia de materia	$k_{c,i}$: (A) $k_{c,nc5} = 0.05 \text{ s}^{-1}$; $k_{c,nc10} = 0.03 \text{ s}^{-1}$
	(B) Tabla 6.30
	(C) Tabla 6.32
Correlación para la dispersion axial	$D_L = \frac{u d_p}{\frac{0.2}{\varepsilon_l} + \frac{0.011}{\varepsilon_l} Re^{0.48}}$ (Chung y Wen, 1968)
Parámetros de la isoterma	Tabla 6.27 (A), Tabla 6.30 (B) y Tabla 6.32 (C)
Densidades	ρ_{nc5} , ρ_{ic8} y ρ_{nParaf} en la Tabla 4.1
	$\rho_{no-ads} = \rho_{C8arom} = 700 \text{ kg m}^{-3}$
Viscosidad	1·10 ⁻⁴ Pa·s
Caudal de Desorbente 1	47.4 m ³ ·h ⁻¹
Composición del Desorbente 1	60% n-C ₅ ; 40% i-C ₈
Caudal de Desorbente 2	21 m ³ ·h ⁻¹
Composición del Desorbente 2	36% C ₈ arom; 64% i-C ₈
Caudal de alimentación	37.7 m ³ ·h ⁻¹
Composición de la alimentación	A) 24.3% n-C ₁₀ ; 75.7% no-ads
	B y C) 6.1% n-C ₁₀ ; 12.1% n-C ₁₂ ; 6.1% n-C ₁₄ ; 75.7% no-ads.
Fracciones de división de caudal	$s_7 = 0.361$; $s_{21} = 0.394$

Las composiciones presentadas tienen unidades de % en volumen.

Los componentes del sistema son: n-C₅, n-parafina(s) (n-p) (un único componente o tres componentes según el tipo de simulación), componentes no adsorbibles (no-ads.), compuestos aromáticos de C₈ (C₈ arom.) e isooctano (i-C₈). Las composiciones y los caudales volumétricos de las corrientes de entrada se han transformado a unidades másicas suponiendo que las mezclas son ideales (las densidades se calculan mediante la ecuación 5.2). La longitud de los lechos no aparece documentada en la patente, por lo que se ha tomado de otro estudio de un proceso SMB de la familia Sorbex (Minceva y Rodrigues, 2002). La posición de alimentación del Desorbente 2 se ha fijado en un lecho antes de la retirada de la corriente de extracto (Raghuram y Wilcher, 1992). Los caudales internos tampoco aparecen documentados en la patente. Para su estimación, se han modificado las fracciones de líquido retirado en las corrientes de extracto y refinado (s_2 y s_7 , respectivamente) hasta alcanzar una pureza de parafinas lineales en el extracto próxima al 99%, imponiendo un caudal de extracto de 48.3 m³/h. El caudal de recirculación se ha utilizado, así mismo, como un parámetro ajustable para mejorar la pureza y la recuperación, dado que su valor no aparece reflejado en la patente (Bieser, 1977).

En la Tabla 6.36 se comparan las variables de las corrientes de extracto y refinado obtenidas en las simulaciones con los valores que aparecen documentados en la patente del proceso (Bieser, 1977). En la Tabla 6.37 se comparan los valores de pureza y recuperación obtenidos en las simulaciones.

Tabla 6.36. Comparación de las variables relacionadas con las corrientes de extracto y refinado entre los resultados de la simulación y los datos bibliográficos (Bieser, 1977).

Variable	Simulaciones			Bibliografía (Bieser, 1977)
	A	B	C	
Caudal de extracto	48.3 m ³ h ⁻¹	48.3 m ³ h ⁻¹	48.4 m ³ h ⁻¹	48.3 m³ h⁻¹
Concentración de parafinas lineales en el extracto	16.5 vol. %	19.4 vol. %	19.0 vol. %	18.3 vol. %
Concentración de no adsorbibles en el extracto	0.20 vol. %	0.14 vol. %	0.07 vol. %	0.18 vol. %
Caudal de refinado	58 m ³ h ⁻¹	58 m ³ h ⁻¹	57.9 m ³ h ⁻¹	55.1 m³ h⁻¹
Concentración de parafinas lineales en el refinado	2.1 vol. %	0.7 vol. %	0.8 vol. %	0.6 vol. %
Concentración de no adsorbibles en el refinado	49.2 vol. %	48.6 vol. %	48.5 vol. %	51.6 vol. %

Tabla 6.37. Valores de pureza y recuperación predichos por las simulaciones.

Variable	Simulaciones		
	A	B	C
Pureza	98.9%	99.2%	99.6%
Recuperación	86.8%	96.3%	95.3%

Se puede observar que el modelo predice con precisión todas las variables en las tres simulaciones realizadas. Las predicciones realizadas en las simulaciones B y C son más precisas que las obtenidas en la simulación A, debido a que consideran una alimentación con tres parafinas, acercándose más a la alimentación real del proceso. La simulación A predice un elevado contenido de parafinas lineales en el extracto, que se traduce en una baja recuperación de parafinas. La simulación B mejora las predicciones tanto de pureza como de recuperación. La simulación C predice el mejor valor de pureza, con el menor contenido de no adsorbibles en el extracto. Sin embargo, predice una mayor pérdida de parafinas en la corriente de refinado, proporcionando un valor de recuperación inferior a la simulación B. En todas las simulaciones se observa un error significativo en el caudal de refinado. Esto se debe a que en la patente (Bieser, 1977), existe una diferencia del 2.5% entre los caudales de entrada y salida del sistema.

En la Figura 6.123 se muestran los perfiles espaciales de presión simulados. En las tres simulaciones realizadas los perfiles de presión obtenidos son equivalentes.

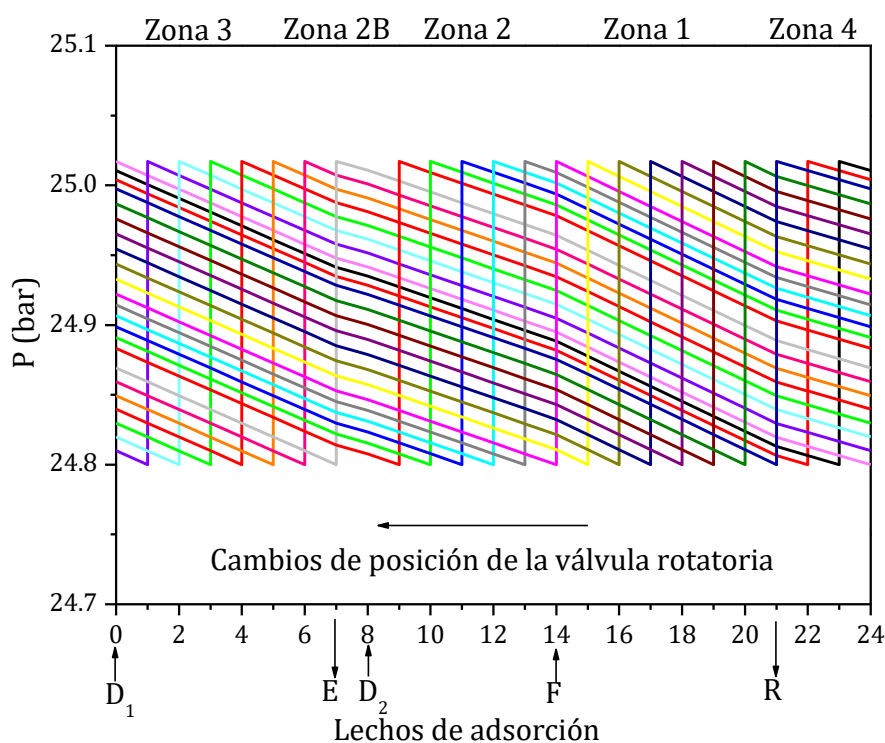


Figura 6.123. Perfiles espaciales de presión obtenidos en las simulaciones (equivalentes entre las simulaciones A, B y C).

Los cambios de pendiente en los perfiles de presión mostrados en la **Figura 6.123** se deben a las variaciones de caudal que se dan en las distintas zonas del sistema, como consecuencia de las corrientes que se extraen o introducen en distintos puntos. La pendiente máxima se corresponde con la zona de adsorción (zona 1), debido a que el caudal es máximo en esa zona. Los mínimos y máximos de presión se corresponden, respectivamente, con la admisión y la salida de la bomba de recirculación, que proporciona la fuerza impulsora para la circulación del líquido a lo largo de los 24 lechos. Dado que la posición de la bomba es fija en el sistema, cuando se produce el cambio periódico en la válvula rotatoria, el perfil de presión se desplaza un lecho en la dirección del movimiento del líquido.

En las Figuras 6.124, 6.125 y 6.126 se muestran los perfiles espaciales de concentración obtenidos en las simulaciones A, B y C, respectivamente.

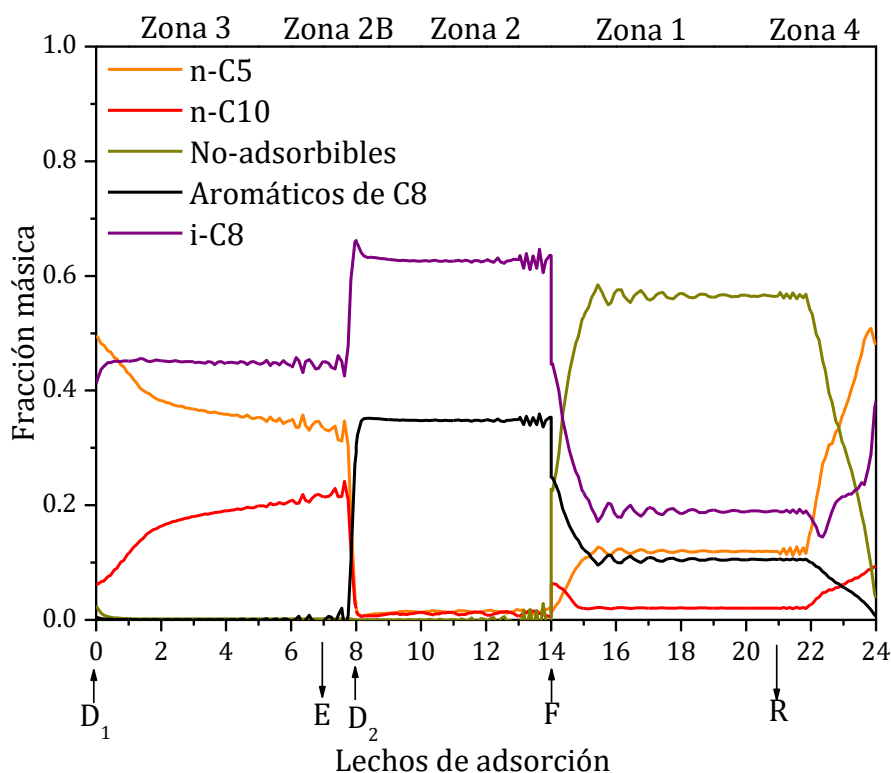


Figura 6.124. Perfiles espaciales de concentración obtenidos en la simulación A.

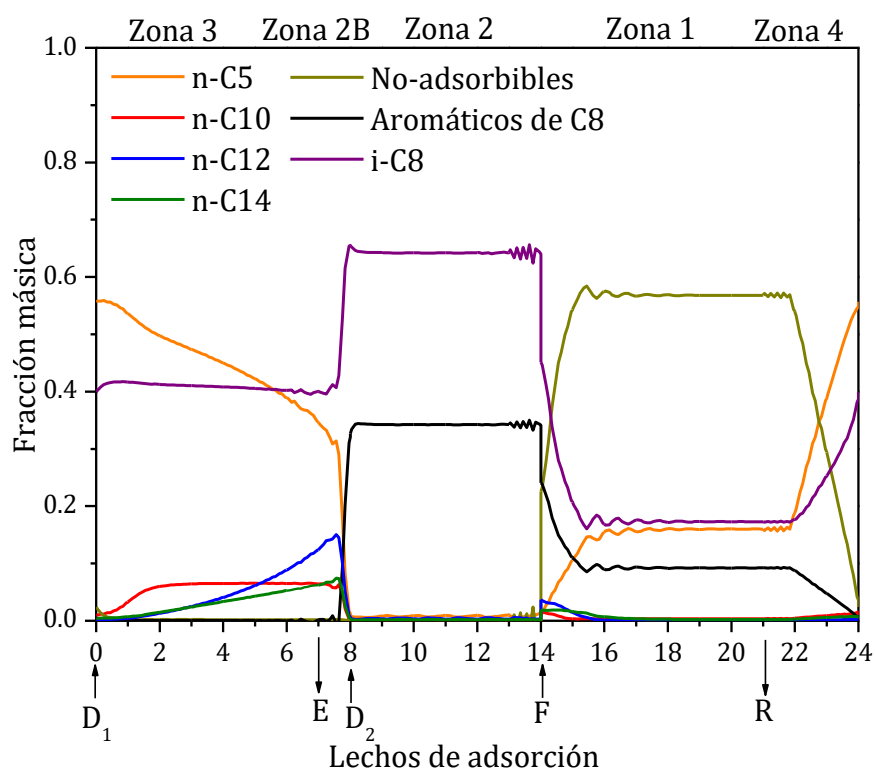


Figura 6.125. Perfiles espaciales de concentración obtenidos en la simulación B.

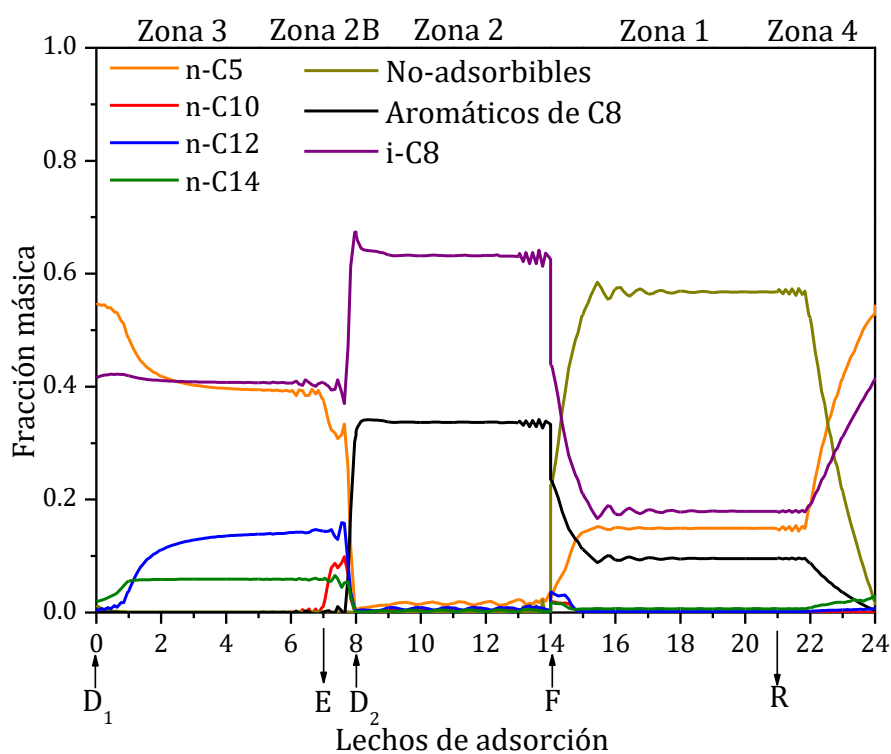


Figura 6.126. Perfiles espaciales de concentración obtenidos en la simulación C.

En las tres simulaciones se pueden distinguir las funciones que cumplen cada una de las zonas de la unidad SMB. A lo largo de la zona 3 (zona de desorción), tras la introducción de la corriente de desorbente (D_1), se produce la desorción de las parafinas lineales, que son desplazadas por el $n-C_5$, de forma que al final de esta zona se obtiene la corriente de extracto (E) concentrada en las parafinas lineales y con una concentración mínima de no adsorbibles. A continuación, se introduce la corriente de desorbente 2 (D_2), cuya función es reducir la concentración de parafinas lineales y $n-C_5$ que entran en la zona de adsorción (zona 1) para facilitar la adsorción de las parafinas que se introducen con la corriente de alimentación (F). A lo largo de la zona de adsorción (zona 1) se produce la adsorción de las parafinas lineales, mientras los compuestos no adsorbibles se acumulan en la fase líquida. Al final de la zona 1 se extrae la corriente de refinado, concentrada en los compuestos no adsorbibles. La zona 4 actúa como una etapa de amortiguación, que evita la entrada de impurezas en la zona de desorción.

Con respecto a la simulación A (Figura 6.124), en la simulación B (Figura 6.125) se puede observar el distinto comportamiento de las parafinas $n-C_{10}$, $n-C_{12}$ y $n-C_{14}$. De esta forma, se puede apreciar que el $n-C_{10}$ se adsorbe más rápido que las parafinas más largas en la zona 1, debido a su mayor coeficiente de transferencia de materia. Del mismo modo, es la primera parafina en desorberse en la zona 3. En el caso de la simulación C (Figura 6.126), se puede observar que los perfiles de concentración de las parafinas lineales son más abruptos debido al incremento de los coeficientes de transferencia de materia causado por la presencia de $n-C_5$. Por otra parte, la reducción de la afinidad de $n-C_{10}$ con respecto al resto de parafinas puede apreciarse en su desorción posterior en la zona 3.

El modelo desarrollado y validado mediante estas simulaciones se ha empleado a continuación para la optimización de una unidad *Molex*. Para ello, se ha estudiado el efecto que tiene la modificación de las variables de operación que pueden modificarse en la unidad real. A partir de las predicciones del modelo, se proponen nuevos valores de algunas de estas variables con el objetivo de reducir el consumo de desorbente y aumentar el caudal tratado manteniendo unos valores aceptables de pureza y recuperación de parafinas lineales. No obstante, estos resultados son confidenciales y no se recogen en este trabajo.

6.6. Simulación molecular

Con el objetivo de dar explicación a las observaciones experimentales que se resumieron en el Capítulo 6.4.5, se han realizado una serie de simulaciones utilizando las técnicas de simulación molecular descritas en el Capítulo 5.4.

Las simulaciones se han realizado con la técnica de CBMC (*Configurational-Bias Monte Carlo*) a una temperatura de 175 °C y a 20 bar de presión, condiciones del proceso comercial de separación de parafinas lineales. Se han realizado simulaciones CBMC para tres tipos distintos de mezclas:

- a) Disoluciones de una única parafina lineal (n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄)
- b) Disoluciones de mezclas de parafinas n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄
- c) Disoluciones de mezclas de parafinas n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄

Para facilitar la discusión de los resultados, las simulaciones de mezclas con n-C₅ se presentan junto con las simulaciones de mezclas sin n-C₅.

6.6.1. Disoluciones de una única parafina lineal (n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄)

Se han realizado simulaciones de disoluciones de parafinas lineales puras (n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄) a cuatro niveles de concentración (0.5%, 1%, 2% y 5% en peso). Las capacidades de adsorción simuladas se han comparado con las isothermas experimentales. Para realizar una comparación más realista de los resultados, las capacidades de adsorción simuladas se modificaron mediante la aplicación de un factor de 0.8 para tomar en consideración la pérdida de capacidad de las zeolitas comerciales debida a su contenido en material aglomerante (el contenido de aglomerante en zeolitas comerciales suele estar en torno al 10-20% en peso) (García *et al.*, 2017; Sun *et al.*, 2008).

En la Figura 6.127 se comparan las capacidades de adsorción simuladas con los resultados experimentales y su ajuste al modelo de Langmuir. Se observa una buena correlación de las simulaciones con los resultados experimentales. Las simulaciones predicen que el n-C₁₂ sea la parafina con la mayor capacidad de adsorción, seguida de n-C₁₀ y n-C₁₄. Sin embargo, en el caso de las parafinas n-C₁₀ y n-C₁₄ la capacidad de adsorción simulada es constante en las condiciones estudiadas (la simulación no predice capacidades de adsorción menores a bajas concentraciones).

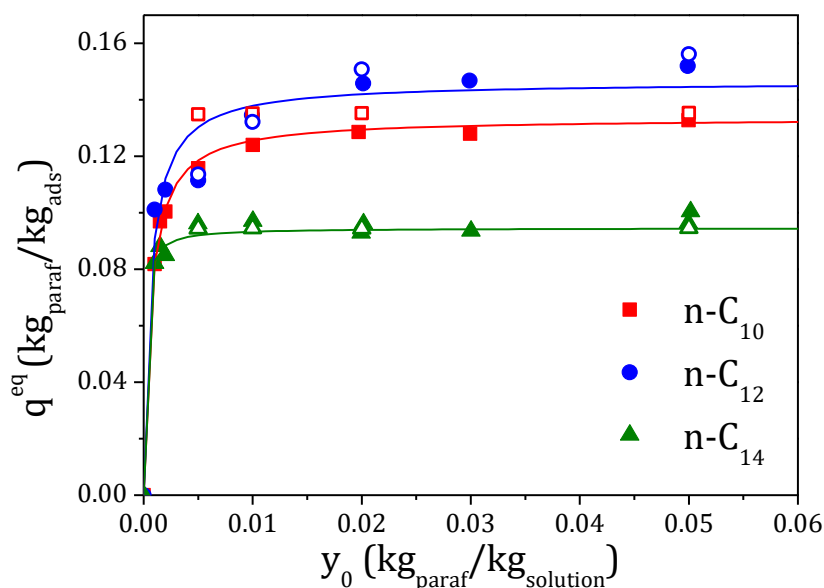


Figura 6.127. Comparación de las capacidades de adsorción simuladas (símbolos huecos) con las isothermas experimentales (símbolos completos) y los ajustes de Langmuir (líneas) para las parafinas lineales puras.

En la Figura 6.128 se muestra el número de moléculas adsorbidas en las simulaciones CBMC por celda unitaria de zeolita 5A en función de la concentración para las tres parafinas lineales estudiadas. En la Figura 6.129 se muestran algunos ejemplos de las imágenes obtenidas a partir de las simulaciones de parafinas lineales puras (el software de visualización empleado para la elaboración de las imágenes es iRASPA (Dubbeldam *et al.*, 2018)).

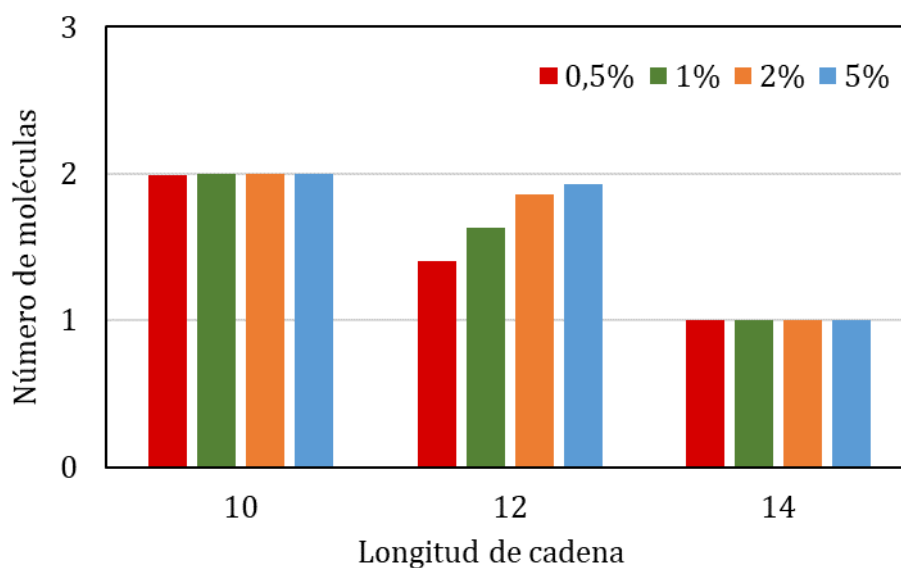


Figura 6.128. Número de moléculas adsorbidas en las simulaciones CBMC por celda unidad de zeolita 5A en función de la concentración y la longitud de cadena de la parafina lineal.

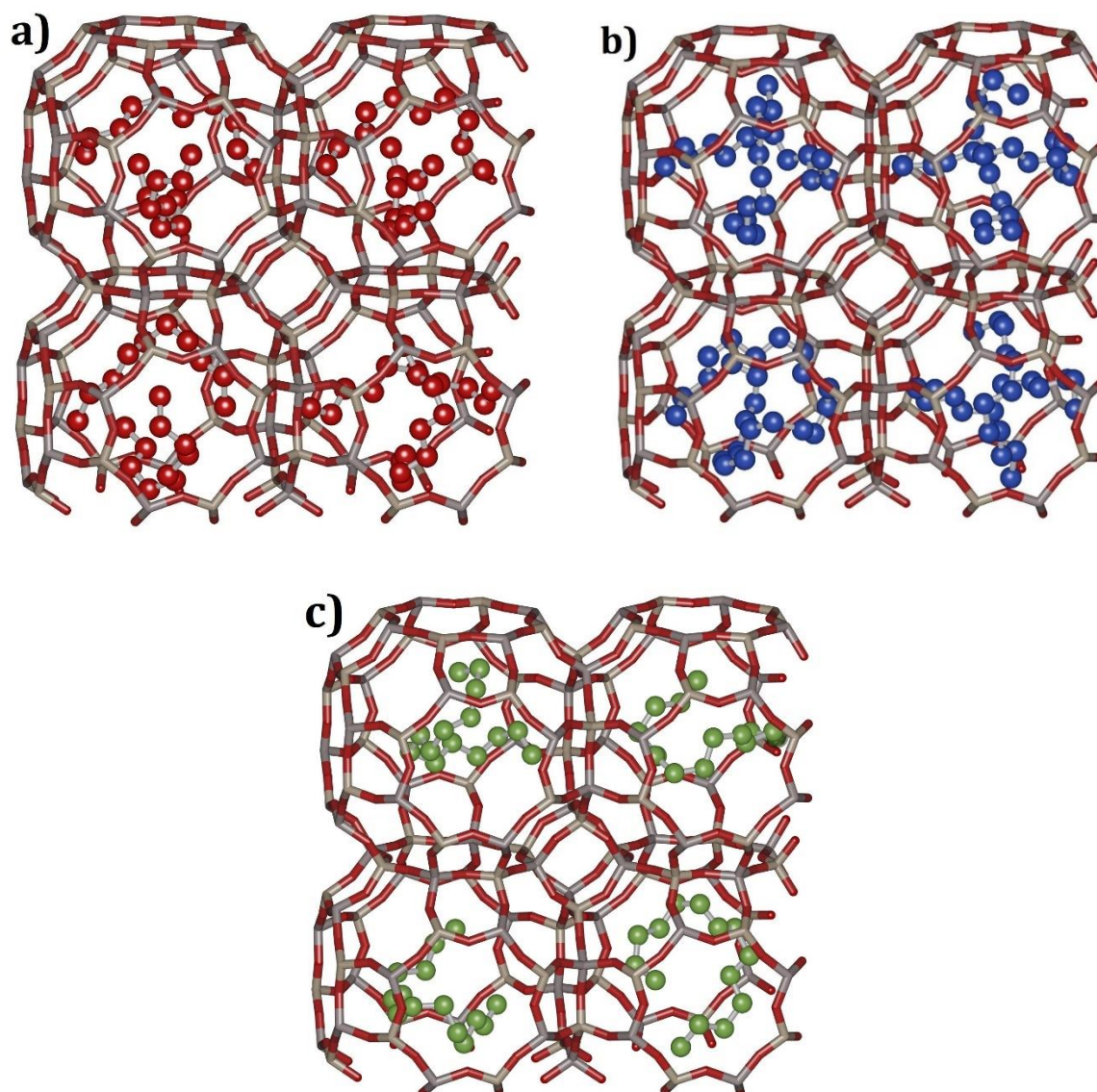


Figura 6.129. Ejemplos de las imágenes obtenidas en las simulaciones. Se muestran algunas posibles configuraciones de las parafinas lineales $n\text{-C}_{10}$ al 2% en peso (a), $n\text{-C}_{12}$ al 1% en peso (b) y $n\text{-C}_{14}$ al 1% en peso (c) en la zeolita 5A. Cada parafina lineal aparece en un color distinto: $n\text{-C}_{10}$ en rojo, $n\text{-C}_{12}$ en azul y $n\text{-C}_{14}$ en verde.

Los sistemas simulados comprenden ocho celdas unitarias de zeolita 5A. No obstante, para facilitar la visualización de las conformaciones adoptadas por las parafinas lineales, en las imágenes se han recortado por la mitad, mostrando únicamente cuatro celdas unitarias. Los cationes tampoco se muestran por la misma razón, ya que dificultarían la visualización de las parafinas.

Se puede observar que las parafinas no aparecen atravesando la abertura entre dos celdas contiguas, por lo que se considera que estas conformaciones son improbables en las condiciones estudiadas. Tanto la Figura 6.128 como en la Figura 6.129 se puede observar que el $n\text{-C}_{10}$ ocupa completamente una celda unitaria con dos moléculas. Sin embargo, el $n\text{-C}_{14}$ presenta una longitud de cadena tal que impide la adsorción de dos

moléculas en una única celda. El n-C₁₂ presenta un comportamiento intermedio entre las parafinas n-C₁₀ y n-C₁₄, alojando dos moléculas en una celda unitaria cuando la concentración es suficientemente elevada. Este fenómeno ya se observó en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica (Daems *et al.*, 2007).

A partir de los resultados de las simulaciones se han calculado los calores de adsorción, definidos como la inversa de la entalpía de adsorción (Ecuación 6.22).

$$AH_{i,ads} = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{T,V} - \langle U_{g,i} \rangle - k_B T \quad (6.22)$$

donde $(\partial U / \partial N_i)_{T,V}$ es la variación de la energía interna del sistema con respecto a la cantidad de moléculas adsorbidas del componente i , $\langle U_{g,i} \rangle$ representa el promedio de la energía de una molécula aislada del componente i en fase gas, y k_B es el factor del Boltzmann. La derivada parcial $(\partial U / \partial N_i)_{T,V}$ se puede calcular a partir de una función de promedios en el ensamble gran-canónico (Düren *et al.*, 2009; Karavias y Myers, 1991; Vuong y Monson, 1996), según la siguiente expresión:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{T,V} = \frac{\langle U N_i \rangle_\mu - \langle U \rangle_\mu \langle N_i \rangle_\mu}{\langle N_i^2 \rangle_\mu - \langle N_i \rangle_\mu \langle N_i \rangle_\mu} \quad (6.23)$$

donde $\langle \dots \rangle_\mu$ es el promedio en el ensamble gran-canónico, U es la energía interna del sistema y N_i es el número de moléculas adsorbidas del componente i . En la Tabla 6.38 se muestran los calores de adsorción obtenidos en las simulaciones.

Se puede observar que los calores de adsorción de las tres parafinas estudiadas presentan la misma tendencia que las capacidades de adsorción: la parafina n-C₁₂ presenta el mayor calor de adsorción, seguida de n-C₁₀ y n-C₁₄. El n-C₁₂ es la parafina que alcanza un mayor número de monómeros de CH_x en una única celda unitaria, por lo que presenta las interacciones más altas. De forma opuesta, la parafina n-C₁₄, a pesar de presentar la cadena más larga, presenta unas interacciones más débiles dado que únicamente es capaz de adsorber una molécula por celda unitaria. Por otra parte, cabe destacar que los errores obtenidos son significativamente altos. Esto se debe a que los calores de adsorción se calculan a partir de las fluctuaciones en el número de moléculas adsorbidas. En las condiciones empleadas en la simulación (elevada presión y temperatura y alta concentración de adsorbato) son suficientemente severas como para asegurar el llenado completo del adsorbente con moléculas de adsorbato, por lo que se producen muy pocas fluctuaciones. Este hecho provoca que se obtenga un elevado error en el calor de adsorción, especialmente en el caso de n-C₁₄.

Tabla 6.38. Calores de adsorción calculados a partir de las simulaciones moleculares.

Parafina lineal	Concentración (% en peso)	Calor de adsorción (kJ/mol)
n-C10	5.11	83.5±19.4
	2.09	89.2±9.2
	1.01	86.9±3.7
	0.53	84.8±5.5
n-C12	4.99	92.3±3.7
	1.87	93.1±4.9
	1.05	90.4±1.5
	0.49	89.8±0.7
n-C14	5.18	79.3±17.0
	1.99	70.8±26.0
	0.94	71.4±27.8
	0.46	59.6±27.0

6.6.2. Disoluciones de mezclas de parafinas lineales

Se han realizado simulaciones de distintas mezclas de parafinas lineales en concentraciones similares a las empleadas experimentalmente. Se han realizado simulaciones con mezclas de n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ (sin n-C₅) y simulaciones con mezclas de n-C₁₀, n-C₁₂, n-C₁₄ y n-C₅. En ambos casos, se han calculado los calores de adsorción promedio de las mezclas simuladas, definidos como:

$$AH_{medio,ads} = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} - \langle U_{g,i} \rangle - k_B T \quad (6.24)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{\langle UN \rangle_\mu - \langle U \rangle_\mu \langle N \rangle_\mu}{\langle N^2 \rangle_\mu - \langle N \rangle_\mu \langle N \rangle_\mu} \quad (6.25)$$

donde N es el número total de moléculas adsorbidas en el sistema. En la Tabla 6.39 se resumen los resultados de las simulaciones de mezclas con y sin n-C₅, incluyendo las concentraciones en la fase líquida, las concentraciones adsorbidas y los calores de adsorción promedio calculados. Para comparar los resultados experimentales con las simulaciones, se han calculado las selectividades por el mismo método que en el Capítulo 6.4.5, mediante la ecuación (6.21). Las selectividades calculadas a partir de los resultados de las simulaciones se muestran en la Tabla 6.40.

Tabla 6.39. Resultados de las simulaciones de mezclas de parafinas lineales. Para cada simulación se muestran la concentración en la fase líquida y la concentración adsorbida de cada componente y el calor promedio de adsorción de la mezcla.

Simulación	Concentración (% en peso)				Concentración adsorbida ($g_{\text{parafina}}/g_{\text{adsorbente}}$)				Calor de adsorción (kJ/mol)
	C10	C12	C14	C5	C10	C12	C14	C5	
1	0.31	0.23	0.23	-	0.097	0.036	0.028	-	73.8
2	1.54	0.75	0.77	-	0.129	0.023	0.014	-	70.3
3	0.76	1.53	0.77	-	0.086	0.071	0.015	-	77.5
4	0.76	0.75	1.54	-	0.080	0.029	0.044	-	71.5
5	0.47	0.40	0.35	-	0.096	0.033	0.030	-	72.7
6	1.06	0.80	0.35	-	0.126	0.038	0.007	-	73.9
7	0.46	0.79	0.68	-	0.066	0.045	0.043	-	72.1
8	1.08	0.40	0.72	-	0.123	0.016	0.022	-	73.6
9	1.07	0.39	0.36	-	0.137	0.019	0.011	-	84.2
10	0.24	0.20	0.18	-	0.074	0.028	0.046	-	71.9
11	0.55	0.41	0.18	-	0.116	0.034	0.014	-	72.5
12	0.24	0.42	0.36	-	0.046	0.034	0.062	-	79.6
13	0.54	0.20	0.36	-	0.111	0.016	0.030	-	69.9
14	0.54	0.20	0.18	-	0.128	0.019	0.016	-	71.0
15	1.52	1.50	1.53	-	0.115	0.044	0.012	-	73.0
16	3.04	1.50	1.53	-	0.140	0.026	0.005	-	71.6
17	1.51	2.99	1.52	-	0.093	0.074	0.009	-	74.3
18	1.50	1.47	2.98	-	0.097	0.036	0.029	-	71.1
19	0.51	0.52	0.41	2.66	0.051	0.034	0.045	0.024	53.8
20	0.95	0.99	0.77	2.54	0.071	0.038	0.034	0.017	62.7
21	1.00	0.51	0.39	2.64	0.098	0.026	0.023	0.014	57.1
22	0.49	1.01	0.38	2.66	0.048	0.060	0.030	0.021	57.8
23	0.49	0.51	0.79	2.63	0.040	0.026	0.062	0.025	55.6
24	0.51	0.52	0.40	1.89	0.056	0.035	0.043	0.020	59.7
25	0.49	0.51	0.39	3.16	0.050	0.035	0.044	0.026	51.5
26	0.99	1.00	0.78	3.11	0.072	0.040	0.032	0.018	58.0
27	0.50	0.51	0.40	1.00	0.076	0.039	0.034	0.011	66.3
28	1.01	1.02	0.80	0.98	0.095	0.043	0.022	0.007	70.4
29	1.06	0.53	0.42	0.95	0.116	0.025	0.017	0.006	67.4
30	0.50	1.03	0.40	0.99	0.059	0.058	0.030	0.012	65.7
31	0.25	0.26	0.20	2.69	0.035	0.032	0.051	0.030	48.1
32	0.49	0.27	0.19	2.66	0.072	0.025	0.034	0.022	50.4
33	0.24	0.50	0.19	2.60	0.033	0.053	0.038	0.028	50.4
34	0.24	0.27	0.39	2.66	0.024	0.023	0.072	0.031	50.1

Tabla 6.40. Selectividades predichas por las simulaciones en las series de experimentos de mezclas sin n-C₅ y con n-C₅.

$\alpha_{i,j}$ (mezclas sin n-C ₅)				$\alpha_{i,j}$ (mezclas con n-C ₅)			
$\begin{matrix} i \\ j \end{matrix}$	n-C10	n-C12	n-C14	$\begin{matrix} i \\ j \end{matrix}$	n-C10	n-C12	n-C14
n-C10	-	0.387	0.257	n-C10	-	0.550	0.769
n-C12	2.584	-	0.665	n-C12	1.817	-	1.397
n-C14	3.884	1.503	-	n-C14	1.301	0.716	-

Las simulaciones predicen un comportamiento similar al que se observó experimentalmente para las mezclas sin n-C₅. Se observa que el adsorbente es más selectivo hacia las parafinas lineales más cortas, de forma que el n-C₁₀ se adsorbe de forma preferente, seguido de n-C₁₂ y n-C₁₄. En el caso de las mezclas con n-C₅, las simulaciones no son capaces de predecir la inversión en las selectividades: el n-C₁₀ sigue siendo la parafina que se adsorbe de forma preferente. No obstante, las simulaciones sí que predicen un descenso en la selectividad de n-C₁₀ y un aumento de las selectividades de n-C₁₂ y n-C₁₄, siguiendo la misma tendencia que se observó experimentalmente. El hecho de que algunas parafinas lineales adopten distintas conformaciones en el interior de las celdas unitarias del adsorbente tiene un marcado efecto en las capacidades máximas de adsorción y en la selectividad.

En la Figura 6.130 se muestran algunos ejemplos de las imágenes obtenidas de las dos series de simulaciones de mezclas. En el caso de las mezclas sin n-C₅ (Figura 6.130 a y b), las parafinas lineales adoptan conformaciones muy similares a las observadas en las simulaciones de componentes puros. Al igual que ocurría entonces, las conformaciones en las que las parafinas se disponen atravesando una abertura y ocupando dos celdas unitarias contiguas son poco probables. En su lugar, las parafinas tienden a ocupar completamente las celdas de la zeolita. De esta forma, pueden observarse parejas de moléculas n-C₁₀/n-C₁₀, n-C₁₀/n-C₁₂ y n-C₁₂/n-C₁₂ ocupando una única celda unitaria. Sin embargo, al igual que ocurría con las simulaciones de parafinas puras, la presencia de una molécula de n-C₁₄ impide el acceso de otra molécula de n-C₁₄ o incluso de una parafina más corta (n-C₁₀ o n-C₁₂) a la misma celda unitaria.

En el caso de las mezclas con n-C₅ (Figura 6.130 c y d) se puede observar una mayor variedad de conformaciones posibles, ya que las moléculas de n-C₅ tienen un tamaño suficientemente pequeño como para ocupar los huecos que dejan en las celdas unitarias el resto de componentes. De esta forma, en una misma celda unitaria se pueden encontrar pares de moléculas n-C₁₀/n-C₁₀, n-C₁₀/n-C₁₂ y n-C₁₂/n-C₁₂, pero también n-C₁₀/n-C₅, n-C₁₂/n-C₅ y n-C₁₄/n-C₅ e incluso tres moléculas de n-C₅.

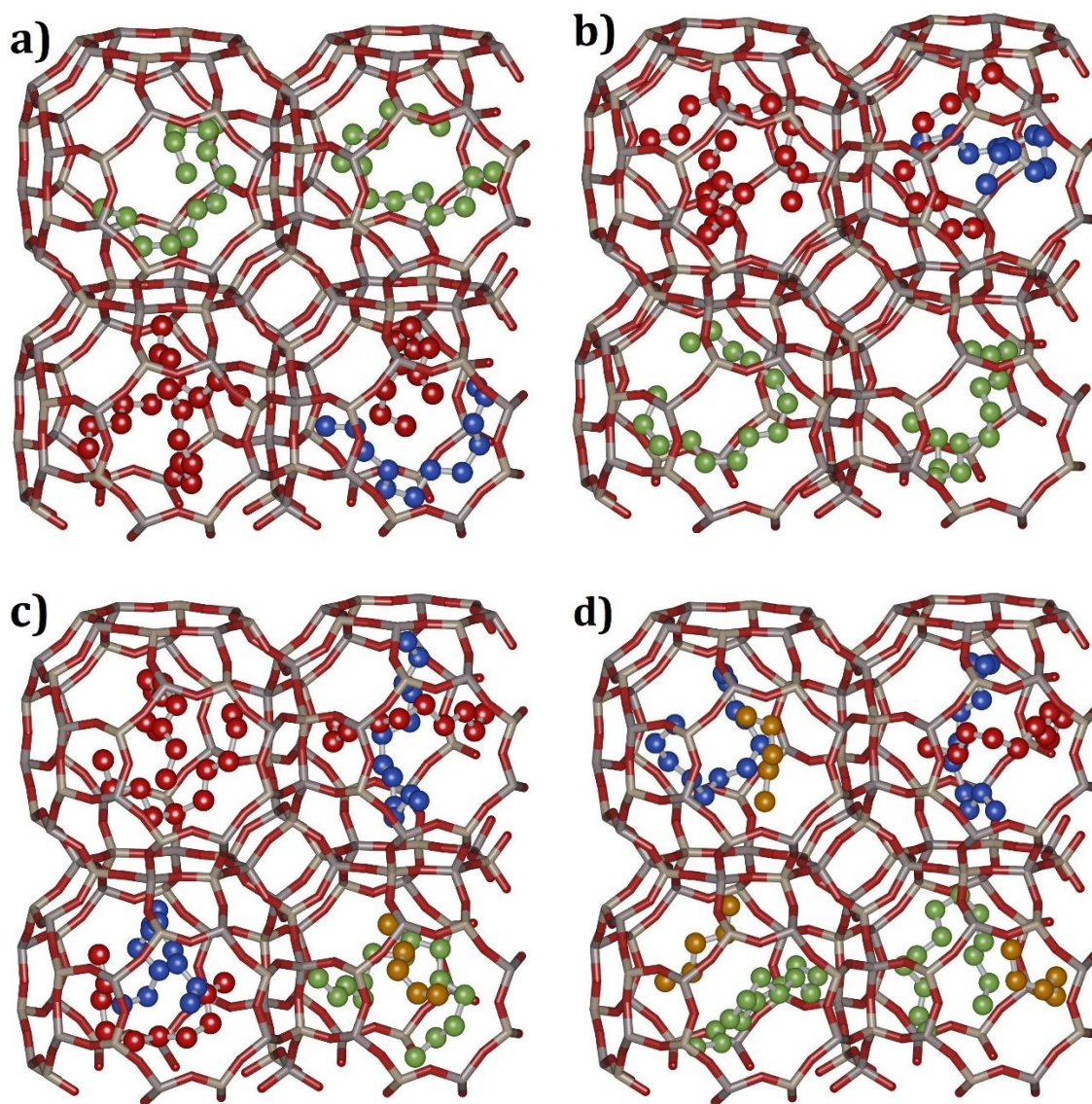


Figura 6.130. Ejemplos de las imágenes obtenidas a partir de las simulaciones de mezclas de $n\text{-C}_{10}$, $n\text{-C}_{12}$ y $n\text{-C}_{14}$, sin $n\text{-C}_5$ (a y b, simulaciones 4 y 7 respectivamente) y con $n\text{-C}_5$ (c y d, simulaciones 28 y 31 respectivamente). Cada parafina lineal aparece en un color distinto: $n\text{-C}_5$ en naranja, $n\text{-C}_{10}$ en rojo, $n\text{-C}_{12}$ en azul y $n\text{-C}_{14}$ en verde.

El hecho de que el $n\text{-C}_5$ sea capaz de llenar los espacios vacíos que dejan las moléculas de mayor tamaño se refleja también en las diferencias en los calores de adsorción promedio entre los dos tipos de mezclas (los calores de adsorción por unidad de masa de las mezclas con $n\text{-C}_5$ son un 15% más altos de media). Al incluir el $n\text{-C}_5$ en la mezcla, las celdas unitarias que antes contenían una única parafina ahora son capaces de adsorber más moléculas, por lo que las interacciones parafina-parafina y parafina-adsorbente se ven incrementadas.

Por otra parte, las conformaciones en las que una molécula $n\text{-C}_{14}$ ocupa una celda unitaria (dejando una gran parte de espacio libre) se vuelven más energéticamente favorables gracias a la presencia de una molécula de $n\text{-C}_5$. Esta podría ser la razón por

la que la zeolita 5A incrementa su selectividad hacia las parafinas de cadena larga cuando las mezclas contienen una molécula adsorbible de pequeño tamaño como el n-C₅.

7. CONCLUSIONS

The research presented in this work about the optimization of the separation of linear paraffins by means of liquid phase adsorption has come to the following conclusions:

1. Characterization of molecular sieves; comparison between six commercial adsorbents (ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c, ADS-2, ADS-3 y ADS-4).

- From the X ray diffraction analyses (DRX): It was observed that all the studied adsorbents exhibit LTA structure, as is expected in 5A zeolites. In every case, this structure is stable in the range of temperatures used in the research (from 25 °C to 350 °C).
- From the X ray fluorescence analyses (FRX): Every material has a Si/Al ratio close to one, which is typical in LTA structure zeolites. The different materials have different Na/Ca ratios, due to the different extents of cation exchange attained during their syntheses. A higher extent of the cation exchange involves a higher content in Ca^{2+} ions and, consequently, a bigger effective pore diameter. The adsorbents with the highest content in Ca^{2+} are ADS-1a, ADS-1b and ADS-1c, followed by ADS-2 with an intermediate ratio, and, finally, ADS-3 and ADS-4, with the lowest content in Ca^{2+} among the studied materials.
- Mercury porosimetry techniques showed that ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c and ADS-2 have very similar properties, with macropore size distributions centred around 200 nm and particle densities of around $1.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Adsorbent ADS-3 is the material with the highest density and its macropore size is smaller (around 100 nm), while adsorbent ADS-4 has the lowest density and bigger macropores (distribution centred in 300 nm).
- The specific surface and micropore volume of the materials were obtained from the nitrogen isotherms at -196 °C (BET). The adsorbents with the highest surface and micropore volume are ADS-1a, ADS-1b and ADS-1c, followed by ADS-2, ADS-3 and, finally, ADS-4.
- From the thermogravimetric analysis, it was observed that desorption of solvation water occurs in every case between 100 °C and 350 °C. All the studied materials are stable in the range of temperatures of the analysis (up to 700 °C), except adsorbents ADS-2 and ADS-3, which begin thermal decomposition at around 600 °C.

2. Comparative study of molecular sieves ADS-1a, ADS-2, ADS-3 and ADS-4

- Adsorbent ADS-4 was dismissed as a possible candidate for application in linear paraffins separation processes. During its physical-chemical characterization, it was observed that, despite having 5A zeolite LTA structure, this molecular sieve exhibits a micropore volume significantly lower than the rest of studied materials. When adsorption runs were performed with this adsorbent, it was checked that it is not capable of retaining a significant amount of linear paraffins.
- Adsorbent ADS-3 is not recommended for application in the separation of linear paraffins due to its inferior properties in comparison with adsorbents ADS-1a and ADS-2. On the one hand, this molecular sieve has adsorption capacities lower than the rest of materials and has diffusional limitations that hinder the adsorption and desorption of linear paraffins in reasonable times. On the other hand, ADS-3 presents deactivation rates very high compared to the rest of the studied molecular sieves.
- Adsorbents ADS-1a and ADS-2 exhibit similar properties, being both valid candidates to be used in linear paraffins separation processes. ADS-2 presents higher adsorption capacities than ADS-1a, while both of them are selective towards the paraffins with the longest chains. However, ADS-1a has higher adsorption and desorption rates than ADS-2, which permits the realisation of the separation in shorter times.
- Activation temperature has a different effect depending on the material. As a general trend, it was observed that the increase in the activation temperature involves the increase in the adsorption capacity while promoting faster deactivation. This may be due to a higher desorption of the water content previously adsorbed in the materials, which liberates very active adsorption sites that promote the formation of coke.

3. Molecular sieve deactivation studies (adsorbents ADS-1a, ADS-1b, ADS-1c and ADS-2)

- From the cyclic adsorption-rinse-desorption experiments, performed with both kerosene and synthetic mixtures, the relative resistance to deactivation was determined for the studied materials. From more to less resistant to deactivation, the adsorbents can be arranged as follows: ADS-1c > ADS-1b > ADS-2 > ADS-1a.

- From the studies with synthetic mixtures, it was observed that olefins (α -dodecene) and cyclic olefins (cyclohexene) are the types of components that produce a higher deactivation rate. This is due to the presence of double bonds that promote polymerization reactions responsible for coke formation.
- The doping of plant kerosene with olefins (α -dodecene) and sulphur compounds (benzothiophene) provokes an increase in deactivation rates of adsorbent ADS-2. ADS-1b is not significantly affected by the presence of the sulphur compound, while α -dodecene does promote deactivation in the studied conditions.
- From the cyclic experiments performed with kerosene doped with carbonyls (dodecanal) and mercaptans (dodecanethiol) it was concluded that none of these types of molecules have a significant effect on the deactivation of adsorbent ADS-1b in the studied conditions.

4. *Molex* process modelling

- From the pure linear paraffins modelling experiments (n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂, n-C₁₄, n-C₁₆ and n-C₁₈) it was checked that every paraffin exhibits Type I adsorption isotherm, which is expected for the adsorption in microporous materials. The Langmuir model accurately reproduces the experimental adsorption capacity results.
- The linear paraffin with the highest adsorption capacity is n-C₁₂, since it has a chain length that enables the most favourable conformation in the micropores of the 5A zeolite.
- Adsorbent affinity towards the linear paraffins increases with the chain length of the paraffin. This trend is interrupted for paraffins n-C₁₆ and n-C₁₈, which exhibit lower affinity than n-C₁₄.
- Mass transfer coefficients of pure linear paraffins decrease with the increase in length chain, due to the lower mobility in the micropore system of longer paraffins. An increase in the paraffin concentration involves the increase of the mass transfer coefficient. In high loading conditions, the distances covered by an adsorbed molecule to find free adsorption sites are longer, increasing the diffusion rates.
- Experimental results from multicomponent runs (n-C₁₀, n-C₁₂ y n-C₁₄ mixtures with and without n-C₅) were accurately reproduced using the extended Langmuir model.

- Mass transfer coefficients are significantly higher in the n-C₅ containing mixtures, since the presence of smaller molecule such as n-C₅ increases the mobility of longer paraffins inside the microporos structure of 5A zeolite.
- Presence of n-C₅ in linear paraffin mixtures leads to a reversion of the 5A zeolite selectivity. While the adsorbent is selective to shorter paraffins in mixtures without n-C₅, when mixtures include n-C₅ the longer paraffins are preferentially adsorbed.

5. Simulations of a commercial SMB process for the separation of linear paraffins

- The fixed bed dynamic adsorption model, fed with the parameters obtained from the experiments, was included in the SMBSIM[®] program for the simulation of SMB processes. The commercial SMB process was simulated with this program, which led to an accurate reproduction of the operating variables of the process. The model developed is validated for the simulation of SMB processes for the separation of linear paraffins in the range of n-C₁₀ – n-C₁₄.
- The simulation of the complete SMB unit showed that significant amounts of n-C₅ (used in the process as a desorbent) can be found in the paraffin adsorption zone. This finding motivated the realization of an additional set of experiments to determine the effect of n-C₅ on the adsorption of linear paraffins.
- The best predictions of the commercial process were achieved using the parameters from the experiments performed with mixtures of n-C₅, n-C₁₀, n-C₁₂ and n-C₁₄.

6. Molecular simulation

- Pure linear paraffins CBMC simulations achieved an accurate reproduction of the experimental isotherms. The higher adsorption capacity of n-C₁₂ in comparison with the rest of the studied paraffins can be explained by the conformations this molecule adopts in the unit cells of 5A zeolite. n-C₁₂ is the longer paraffin that is capable of fitting two molecules inside one single unit cell. Longer paraffins such as n-C₁₄ can only fit one single molecule per unit cell. Thus, n-C₁₂ is the paraffin that is capable of fitting the highest number of CH_x monomers within a single unit cell of the adsorbent.
- For this same reason, n-C₁₂ exhibits the highest heat of adsorption, followed by n-C₁₀ and n-C₁₄. Since n-C₁₂ is able to fit a higher number of CH_x monomers, it has higher paraffin-paraffin and paraffin-adsorbent interactions.

-
- The CBMC simulations of n-C₁₀/n-C₁₂/n-C₁₄ mixtures predict the preferential adsorption of shorter paraffins (n-C₁₀ > n-C₁₂ > n-C₁₄). In the case of n-C₅/n-C₁₀/n-C₁₂/n-C₁₄ mixtures, the simulations cannot predict the reversion of selectivity provoked by the presence of n-C₅. However, it was observed that including n-C₅ in the simulated mixtures leads to the decrease of selectivity towards n-C₁₀ and the increase of selectivity towards n-C₁₄.
 - When included in paraffins mixtures, n-C₅ adsorbs in the void space left by longer paraffins in the unit cells of 5A zeolite. This way, longer paraffins, such as n-C₁₄, that cannot fit more than one molecule per unit cell, adopt more energetically favourable conformations due to the presence of a smaller molecule capable of fitting in the void space. This is the reason for n-C₅ containing mixtures being more selective towards long chain paraffins, while mixtures without n-C₅ adsorb shorter paraffins preferentially.

8. TRABAJO FUTURO

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se realizan las siguientes recomendaciones para continuar la investigación:

- Análisis de las muestras mediante desorción térmica programada TPD.
- Separación del coque formado sobre los adsorbentes desactivados y su posterior caracterización
- Diseño y puesta en operación de una unidad SMB a escala de laboratorio que permita validar los resultados obtenidos y el diseño de nuevos procesos de separación.
- Utilización de la metodología empleada para definir nuevos procesos de purificación basados en procesos cíclicos de adsorción en fase líquida como, por ejemplo, la separación de ácidos procedentes de procesos de fermentación.

9. BIBLIOGRAFÍA

- ASOK, A.K.; FATHIMA, P.A.; JISHA, M.S.: "Biodegradation of Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) by immobilized *Pseudomonas* sp.", *Advances in Chemical Engineering and Science*, 5: 465-475, 2015.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L.B.: "IZA Database of Zeolite Structures": <http://www.iza-structure.org/databases/>. Consultado en enero de 2019.
- BAI, P.; SIEPMANN, J.I.: "Selective adsorption from dilute solutions: Gibbs ensemble Monte Carlo simulations", *Fluid Phase Equilibria*, 351: 1-6, 2013.
- BARRER, R.M.: "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, 69(9): 786-802, 1965.
- BARROS, M.A.S.D.; ARROYO, P.A.; SILVA, E.A.: "General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds", Ed. Nakajima, H., *Mass Transfer: Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*, IntechOpen, 2013.
- BART, H.-J.; VON GEMMINGEN, U.: "Adsorption", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6^a ed., 2005.
- BATES, S.P.; VAN WELL, W.J.M.; VAN SANTEN, R.A.; SMIT, B.: "Energetics of n-alkanes in zeolites: A configurational-bias Monte Carlo investigation into pore size dependence", *Journal of the American Chemical Society*, 118(28): 6753-6759, 1996.
- BEERDSEN, E.; DUBBELDAM, D.; SMIT, B.: "Molecular understanding of diffusion in confinement", *Physical Review Letters*, 95(16), 2005.
- BENALIOUCHE, F.; BOUCHEFFA, Y.; MAGNOUS, P.: "Effect of Carbonaceous Compounds on Diffusion of Alkanes in 5A Zeolite", *Fluid Transport in Nanoporous Materials*, 219: 567-573, 2006.
- BEZUS, A.G.; KISELEV, A. V.; LOPATKIN, A.A.; DU, P.Q.: "Molecular Statistical Calculation of the Thermodynamic Adsorption Characteristics of Zeolites using the Atom-Atom Approximation", *Faraday Transactions 2*, 77: 1-15, 1981.
- BIESER, H.J.: "Process for separating normal paraffins", US Patent 4.006.197 A, 1977.
- BLÄKER, C.; PASEL, C.; LUCKAS, M.; DREISBACH, F.; BATHEN, D.: "Investigation of load-dependent heat of adsorption of alkanes and alkenes on zeolites and activated carbon", *Microporous and Mesoporous Materials*, 241: 1-10, 2017.
- BOUCHEFFA, Y.; THOMAZEAU, C.; CARTRAUD, P.; MAGNOUX, P.; GUINET, M.; JULIAN, S.: "Formation of Carbonaceous Compounds from Propene and Isobutene over a 5a Zeolite. Influence of Temperature on Their Compositions and Locations", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(8): 3198-3204, 1997.
- BOULFELFEL, S.E.; RAVIKOVITCH, P.I.; SHOLL, D.S.: "Modeling Diffusion of Linear Hydrocarbons in Silica Zeolite LTA Using Transition Path Sampling", *Journal of Physical Chemistry C*, 119(27): 15643-15653, 2015.
- BRANDANI, S.; HUFTON, J.; RUTHVEN, D.: "Self-diffusion of propane and propylene in 5A and 13X zeolite crystals studied by the tracer ZLC method", *Zeolites*, 15: 624-631, 1995.
- BRECK, D.W.: "Molecular Sieve Zeolites", *Society of Chemical Industry*, 1968.
- BRECK, D.W.: "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use", John Wiley &

Sons, Inc., New York, 1974.

BRECK, D.W.; EVERSOLE, W.G.; MILTON, R.M.; THOMAS, T.L.; REED, T.B.: "Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A", *Journal of the American Chemical Society*, 78(23): 5963-5972, 1956.

BRENT, J.: "Petrochemical based surfactants", *Proceedings of the 6th World Surfactants Conference*, 2004.

BROUGHTON, D.B.: "Molex: Case History of a Process", *Chemical Engineering Progress*, 64: 8, 1968.

BROUGHTON, D.B.; NEUZIL, R.W.; PHARIS, J.M.; BREARLEY, S.: "The Parex Process For Recovering Paraxylene", *Chemical Engineering Progress*, 66: 70-75, 1970.

BRUNAUER, S.: "The Adsorption of Gases and Vapors", Oxford University Press, 1^a Edición, London, 1943.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E.; TELLER, E.: "On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases", *Journal of the American Chemical Society*, 62: 1723-1732, 1940.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E.: "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *Journal of the American Chemical Society*, 60(2): 309-319, 1938.

CALERO, S.; DUBBELDAM, D.; KRISHNA, R.; SMIT, B.; VLUGT, T.J.H.; DENAYER, J.F.M.; MARTENS, J.A.; MAESEN, T.L.M.: "Understanding the role of sodium during adsorption: A force field for alkanes in sodium-exchanged faujasites", *Journal of the American Chemical Society*, 126(36): 11377-11386, 2004.

CALERO, S.; GÓMEZ-ÁLVAREZ, P.: "Effect of the confinement and presence of cations on hydrogen bonding of water in LTA-type zeolite", *Journal of Physical Chemistry C*, 118(17): 9056-9065, 2014.

CAO, J.; SHEN, B.; LIU, J.: "Study on coke formation during liquid adsorption of hydrocarbons and regeneration for 5A molecular sieves", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 36(20): 2219-2226, 2014.

CAVALCANTE, C.L.: "Industrial adsorption separation processes: Fundamentals , modeling and applications", *Latin American Applied Research*, 30: 357-364, 2000.

CAVALCANTE, C.L.; RUTHVEN, D.M.: "Adsorption of Branched and Cyclic Paraffins in Silicalite. 1. Equilibrium", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34(1): 177-184, 1995.

CAVOY, E.; DELTENT, M.F.; LEHOUCQ, S.; MIGGIANO, D.: "Laboratory-developed simulated moving bed for chiral drug separations - Design of the system and separation of tramadol enantiomers", *Journal of Chromatography A*, 769(1): 49-57, 1997.

CEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCÜTH, F.: "Introduction to Zeolite Science and Practice", Ed. Elsevier Science, 3^a Edición, Amsterdam, 2007.

CENGEL, Y.A.; BOLES, M.A.: "Thermodynamics: An Engineering Approach", McGraw-Hill, 3^a Edición, New York, 1998.

CHARTON, F.; NICOUD, R.M.: "Complete design of a simulated moving bed", *Journal*

of Chromatography A, 702: 97-112, 1995.

CHEMPATH, S.; SNURR, R.Q.; LOW, J.J.: "Molecular Modeling of Binary Liquid-Phase Adsorption of Aromatics in Silicalite", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 50(2): 463-469, 2004.

CHIANG, A.S.; DIXON, A.G.: "The Determination of Zeolite Crystal Diffusivity by Gas Chromatography-II. Experimental", *Chemical Engineering Science*, 39(10): 1461-1468, 1984.

CHING, C.B.; LIM, B.G.; LEE, E.J.D.; NG, S.C.: "Preparative Resolution of Praziquantel Enantiomers by Simulated Counter-Current Chromatography", *Journal of Chromatography*, 634: 215-219, 1993.

CHOUDHARY, V.R.; AKOLEKAR, D.B.: "Shuttlecock-shuttlebox model for shape selectivity of medium-pore zeolites in sorption and diffusion", *Journal of Catalysis*, 117: 542-548, 1989.

CHOUDHARY, V.R.; NAYAK, V.S.; MAMMAN, A.S.: "Diffusion of Straight- and Branched-Chain Liquid Compounds in H-ZSM-5 Zeolite", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31: 624-628, 1992.

CHUNG, S.F.; WEN, C.Y.: "Longitudinal Dispersion of Liquid Flowing Through Fixed and Fluidized Beds", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 14(6): 857-866, 1968.

CHUPA, J.; MISNER, S.; SACHDEV, A.; SMITH, G.A.: "Soap, fatty acids and synthetic detergents", *Kent and Riegel's handbook of industrial chemistry and biotechnology*, 7ª Edición, 1694-1741, Springer, New York, 2007.

CIAVARELLA, P.; MOUEDDEB, H.; MIACHON, S.; FIATY, K.; DALMON, J.-A.: "Experimental study and numerical simulation of hydrogen/isobutane permeation and separation using MFI-zeolite membrane reactor", *Catalysis Today*, 56: 253-264, 2000.

CSICSERY, S.M.: "Shape-selective catalysis in zeolites", *Zeolites*, 4: 202-213, 1984.

DAEMS, I.; BARON, G. V.; PUNNATHANAM, S.; SNURR, R.Q.; DENAYER, J.F.M.: "Molecular cage nestling in the liquid-phase adsorption of n-Alkanes in 5A zeolite", *Journal of Physical Chemistry C*, 111(5): 2191-2197, 2007.

DE MEYER, K.M.; CHEMPATH, S.; DENAYER, J.F.M.; MARTENS, J.; SNURR, R.Q.; BARON, G. V.: "Packing effects in the liquid-phase adsorption of C-5-C-22 n-alkanes on ZSM-5", *Journal of Physical Chemistry B*, 107: 10760-10766, 2003.

DE PABLO, J.J.; LASO, M.; ILJA SIEPMANN, J.; SUTER, U.W.: "Continuum-configurational-bias monte carlo simulations of long-chain alkanes", *Molecular Physics*, 80(1): 55-63, 1993.

DENAYER, J.F.M.; DE MEYER, K.; MARTENS, J.A.; BARON, G. V.: "Molecular competition effects in liquid-phase adsorption of long-chain n-alkane mixtures in ZSM-5 zeolite pores", *Angewandte Chemie - International Edition*, 42(24): 2774-2777, 2003.

DÍAZ PARRA, J.A.: "Desactivación de Tamices Moleculares 5A en Procesos de Adsorción en Fase Líquida", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1997.

- DOETSCH, I.H.; RUTHVEN, D.M.; LOUGHLIN, K.F.: "Sorption and diffusion of n-heptane in 5A zeolite", *Canadian Journal of Chemistry*, 52(15): 2717-2724, 1974.
- DUBBELDAM, D.; CALERO, S.; ELLIS, D.E.; SNURR, R.Q.: "RASPA: Molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials", *Molecular Simulation*, 42(2): 81-101, 2016.
- DUBBELDAM, D.; CALERO, S.; VLUGT, T.J.H.: "iRASPA: GPU-accelerated visualization software for materials scientists", *Molecular Simulation*, 44(8): 653-676, 2018.
- DUBBELDAM, D.; CALERO, S.; VLUGT, T.J.H.; KRISHNA, R.; MAESEN, T.L.M.; SMIT, B.: "United atom force field for alkanes in nanoporous materials", *Journal of Physical Chemistry B*, 108(33): 12301-12313, 2004.
- DUBBELDAM, D.; SMIT, B.: "Computer Simulation of Incommensurate Diffusion in Zeolites: Understanding Window Effects", *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(44): 12138-12152, 2003.
- DUBBELDAM, D.; SMIT, B.; BRIELS, W.J.; FRENKEL, D.; KARGER, J.; KRISHNA, R.; THEODOROU, D.N.; VERSTRATEN, J.M.: "Computer-Simulation of adsorption and diffusion of hydrocarbons in zeolites", *Faraday Discussions*, 106, 2005.
- DUBBELDAM, D.; TORRES-KNOOP, A.; WALTON, K.S.: "On the inner workings of monte carlo codes", *Molecular Simulation*, 39: 1253-1292, 2013.
- DÜREN, T.; BAE, Y.S.; SNURR, R.Q.: "Using molecular simulation to characterise metal-organic frameworks for adsorption applications", *Chemical Society Reviews*, 38(5): 1237-1247, 2009.
- EIC, M.; RUTHVEN, D.M.: "Diffusion of linear paraffins and cyclohexane in NaX and 5A zeolite crystals", *Zeolites*, 8(6): 472-479, 1988.
- FARN, R.J.: "Chemistry and Technology of Surfactants", Blackwell Publishing Ltd., 1ª Edición, Oxford, 2007.
- FIROR, R.L.; SEFF, K.: "Near Zero Coordinate Ca²⁺ and Sr²⁺ in Zeolite A. Crystal Structures of Dehydrated Ca₆-A and Sr₆-A", *Journal of the American Chemical Society*, 100(10): 3091-3096, 1978.
- FRANCOTTE, E.R.; RICHERT, P.: "Applications of simulated moving-bed chromatography to the separation of the enantiomers of chiral drugs", *Journal of Chromatography A*, 769(1): 101-107, 1997.
- FRENKEL, D.; SMIT, B.: "Understanding Molecular Simulation, From Algorithms to Applications", Academic Press, 2ª Edición, London, 2002.
- FREUNDLICH, V.H.: "Die Bedeutung der Kapillarchemie für technische und physiologische Fragen", *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 28(1909): 1393-1395, 1909.
- FROMENT, F.F.; BISCHOF, K.B.: "Chemical Reactor Analysis and Design", Wiley, 2ª Edición, New York, 1991.
- GARCÍA-PÉREZ, E.; DUBBELDAM, D.; MAESEN, T.L.M.; CALERO, S.: "Influence of cation Na/Ca ratio on adsorption in LTA 5A: A systematic molecular simulation study of alkane chain length", *Journal of Physical Chemistry B*, 110(47): 23968-23976, 2006.

- GARCÍA-PÉREZ, E.; TORRÉNS, I.M.; LAGO, S.; DUBBELDAM, D.; VLUGT, T.J.H.; MAESEN, T.L.M.; SMIT, B.; KRISHNA, R.; CALERO, S.: "Elucidating alkane adsorption in sodium-exchanged zeolites from molecular simulations to empirical equations", *Applied Surface Science*, 252(3): 716-722, 2005.
- GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; GARCÍA-PÉREZ, E.; DUBBELDAM, D.; KRISHNA, R.; CALERO, S.: "A Simulation Study of Alkanes in Linde Type A Zeolites", *Adsorption Science & Technology*, 25(6): 417-427, 2009.
- GARCÍA, L.; POVEDA, Y.A.; KHADIVI, M.; RODRÍGUEZ, G.; GÖRKE, O.; ESCHE, E.; GODINI, H.R.; WOZNY, G.; ORJUELA, A.: "Synthesis and Granulation of a 5A Zeolite-Based Molecular Sieve and Adsorption Equilibrium of the Oxidative Coupling of Methane Gases", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 62(4): 1550-1557, 2017.
- GATTUSO, M.J.; MCCULLOCH, B.; HOUSE, D.W.; BAUMANN, W.M.: "UOP Simulated Moving Bed Technology - the Preparation of Single Enantiomer Drugs", *Proceedings of Chiral USA '95*, 51-54, Boston, 1995.
- GATTUSO, M.J.; MCCULLOCH, B.; HOUSE, D.W.; BAUMANN, W.M.; GOTTSCHALL, K.: "UOP Simulated Moving Bed Technology - The Preparation of Single Enantiomer Drugs", *Pharmaceutical Technology Europe*, 8: 20-25, 1996.
- GATTUSO, M.J.; MCCULLOCH, B.; PRIEGNITZ, J.W.: "UOP Sorbex Simulated Moving Bed Technology. A Cost Effective Route to Chiral Products", *Proceedings of Chiral Europe '94*, 1994.
- GEMBICKI, S.A.; JOHNSON, J.A.; OROSKAR, A.R.; REKOSKE, J.E.: "Adsorption, Liquid Separation", Ed. Kirk, E.R., Othmer, D.F., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5ª Edición, John Wiley & Sons Inc., New York, 2002.
- GHORAI, P.K.; YASHONATH, S.; DEMONTIS, P.; SUFFRITTI, G.B.: "Diffusion anomaly as a function of molecular length of linear molecules: Levitation effect", *Journal of the American Chemical Society*, 125: 7116-7123, 2003.
- GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D.: "Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids", *Journal of the Chemical Society*, 56: 3973-3993, 1960.
- GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A.: "A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm Part I. Theoretical", *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3): 755-765, 1974.
- GLUECKAUF, E.; COATES, J.I.: "Theory of Chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation", *Journal of the Chemical Society*, 1315-1321, 1947.
- GOMES, P.S.; MINCEVA, M.; RODRIGUES, A.E.: "Simulated moving bed technology: old and new", *Adsorption*, 12: 375-392, 2006.
- GÓMEZ-ÁLVAREZ, P.; RUIZ-SALVADOR, A.R.; HAMAD, S.; CALERO, S.: "Importance of Blocking Inaccessible Voids on Modeling Zeolite Adsorption: Revisited", *Journal of Physical Chemistry C*, 121(8): 4462-4470, 2017.

GÓMEZ CÍVICOS, J.I.: "Separación de Parafinas Lineales y Ramificadas en Fase Líquida Mediante Tamices Moleculares", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 2006.

GORRING, R.L.: "Diffusion of normal paraffins in zeolite T. Occurrence of window effect", *Journal of Catalysis*, 31(1): 13-26, 1973.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W.: "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, 2ª Edición, London, 1997.

GUISNET, M.; GILSON, J.: "Zeolites for Cleaner Technologies", Vol. 3, Imperial College Press, 1ª Edición, London, 2003.

GUISNET, M.; MAGNOUX, P.: "Coking and Deactivation of Zeolites", *Applied Catalysis*, 54: 1-27, 1989.

GUISNET, M.; MAGNOUX, P.: "Organic chemistry of coke formation", *Applied Catalysis A: General*, 212(1-2): 83-96, 2001.

HASHIM, M.A.; KULANDAI, J.; HASSAN, R.S.: "Biodegradability of branched alkylbenzene sulphonates", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 54(3): 207-214, 1992.

HEINKE, L.; KORTUNOV, P.; TZOULAKI, D.; KÄRGER, J.: "The options of interference microscopy to explore the significance of intracrystalline diffusion and surface permeation for overall mass transfer on nanoporous materials", *Adsorption*, 13: 215-223, 2007.

HERA (Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of Household Cleaning Products): "Linear Alkylbenzene Sulphonate", *Revised HERA Report*, 2013,

HINDMARSH, A.C.: "Serial fortran solvers for ode initial value problems", http://computation.llnl.gov/casc/odepack/odepack_home.html. Consultado en octubre de 2016.

IMELIK, B.; NACCACHE, Y.; BEN TAARIT, Y.; VEDRIN, J. V.; COUDURIER, G.; PRALIAUD, H.: "Catalysis by Zeolites", *Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 5*, Elsevier, 1ª Edición, Amsterdam, 1980.

JANDA, A.; VLAISAVLJEVICH, B.; SMIT, B.; LIN, L.; BELL, A.T.: "Effects of Pore and Cage Topology on the Thermodynamics of n-Alkane Adsorption at Bronsted Protons in Zeolites at High Temperature", *Journal of Physical Chemistry C*, 121: 1618-1638, 2017.

JASRA, R. V.; BHAT, S.G.T.: "Thermal desorption of normal paraffins from zeolite 5A", *Zeolites*, 7: 127-130, 1987.

JOBIC, H.; KÄRGER, J.; KRAUSE, C.; BRANDANI, S.; GUNADI, A.; METHIVIER, A.; EHLERS, G.; FARAGO, B.; HAEUSSLER, W.; RUTHVEN, D.M.: "Diffusivities of n-alkanes in 5A zeolite measured by Neutron spin echo, pulsed-field gradient NMR, and zero length column techniques", *Adsorption*, 11: 403-407, 2005.

JOHNSON, J.A.: "Sorbex: Continuing Innovation in Liquid Phase Adsorption", Ed. Rodrigues, A.E., LeVan, M.D., Tondeur, D., *Adsorption: Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, 1ª Edición, Dordrecht, 1989.

JONES, E.K.: "Biodegradable Surfactants", US Patent 3.303.233, 1967.

- JULBE, A.; RAMSAY, J.D.F.: "Methods for the characterisation of porous structure in membrane materials", Ed. Burggraaf, A.J., Cot, L., *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology. Membrane Science and Technology Series, Vol. 4*, 1ª Edición, 67-118, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- JUZA, M.; MAZZOTTI, M.; MORBIDELLI, M.: "Simulated moving-bed chromatography and its application to chirotechnology", *Trends in Biotechnology*, 18(3): 108-118, 2000.
- KARAVIAS, F.; MYERS, A.L.: "Isosteric Heats of Multicomponent Adsorption: Thermodynamics and Computer Simulations", *Langmuir*, 7(12): 3118-3126, 1991.
- KÄRGER, J.; VASENKOV, S.; AUERBACH, S.M.: "Diffusion in Zeolites", Ed. Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K., *Handbook of Zeolite Science and Technology*, 1ª Edición, Marcel Dekker Inc., New York, 2003.
- KEIL, F.J.; KRISHNA, R.; COPPENS, M.O.: "Modeling of diffusion in zeolites", *Reviews in Chemical Engineering*, 16(2): 71-197, 2000.
- KENT, J.A.: "Riegel's Handbook of Industrial Chemistry", 10ª Edición, Springer Science, New York, 2003.
- KISELEV, A. V.; LOPATKIN, A.A.; SHULGA, A.A.: "Molecular statistical calculation of gas adsorption by silicalite", *Zeolites*, 5(4): 261-267, 1985.
- KOSSWIG, K.: "Surfactants", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7ª Edición., Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- LAMIA, N.; JORGE, M.; GRANATO, M.A.; ALMEIDA PAZ, F.A.; CHEVREAU, H.; RODRIGUES, A.E.: "Adsorption of propane, propylene and isobutane on a metal-organic framework: Molecular simulation and experiment", *Chemical Engineering Science*, 64(14): 3246-3259, 2009.
- LANGMUIR, I.: "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", *Journal of the Chemical Society*, 40(9): 1361-1403, 1918.
- LIMOUSIN, G.; GAUDET, J.P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M.: "Sorption Isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement", *Applied Geochemistry*, 22: 249-275, 2007.
- LIU, B.; GARCÍA-PÉREZ, E.; DUBBELDAM, D.; SMIT, B.; CALERO, S.: "Understanding aluminum location and non-framework ions effects on alkane adsorption in aluminosilicates: A molecular simulation study", *Journal of Physical Chemistry C*, 111(28): 10419-10426, 2007.
- LOEWENSTEIN, W.: "The Distribution of Aluminum in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates", *American Mineralogist*, 39(1): 92-96, 1954.
- LOUGHLIN, K.F.; ABOUELNASR, D.: "Development of predictive criteria for supercritical n alkane adsorption data on 5A zeolite using the Gaussian adsorption isotherm model", *Microporous and Mesoporous Materials*, 151: 368-379, 2012.
- LOUGHLIN, K.F.; DERRAH, R.I.; RUTHVEN, D.M.: "On the Measurement of Zeolitic Diffusion Coefficients", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 49: 66-70, 1971.
- LU, L.; ZHU, Y.; WU, X.; WANG, S.; CAO, W.; LU, X.: "Adsorption of N-Butane/I-

Butane in Zeolites: Simulation and Theory Study", *Separation Science and Technology*, 49: 1215-1226, 2014.

LYMM, J.L.; BORY, B.H.: "Surfactants", Ed. Kirk, E.R., Othmer, D.F., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5ª Edición, John Wiley & Sons Inc., New York, 2002.

MAESEN, T.L.M.; BEERDSEN, E.; CALERO, S.; DUBBELDAM, D.; SMIT, B.: "Understanding cage effects in the n-alkane conversion on zeolites", *Journal of Catalysis*, 237: 278-290, 2006.

MAGNOUX, P.; BOUCHEFFA, Y.; JOLY, G.; GUINET, M.; JULLIAN, S.: "Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions", *Catalyst Deactivation*, 2(85): 427-430, 1999.

MAGNOUX, P.; MISK, M.; JOLY, G.; JULLIAN, S.; GUINET, M.: "Composition, location, modes of formation and of removal of coke deposited on a 5A adsorbent", *Progress in Zeolite and Microporous Materials*, 105: 1835-1842, 1997.

MARKHAM, E.C.; BENTON, A.F.: "The Adsorption of Gas Mixtures by Silica", *Journal of the American Chemical Society*, 53(2): 497-507, 1931.

MARKOVSKA, L.T.; MESHKO, V.D.; KIPRIJANOVA, R.T.: "Modelling of Microporous Diffusion of N-Paraffins in Zeolite 5A", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 16(3): 285-291, 1999.

MATSUFUJI, T.; NISHIYAMA, N.; UHEYAMA, K.; MATSUKATA, M.: "Permeation characteristics of butane isomers through MFI-type zeolitic membranes", *Catalysis Today*, 56: 265-273, 2000.

MCBAIN, J.N.: "The Sorption of Gases and Vapors by Solids", Ruthledge & Sons Inc., London, 1932.

MENDES, P.A.P.; RODRIGUES, A.E.; HORCAJADA, P.; SERRE, C.; SILVA, J.A.C.: "Single and multicomponent adsorption of hexane isomers in the microporous ZIF-8", *Microporous and Mesoporous Materials*, 194: 146-156, 2014.

METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A.W.; ROSENBLUTH, M.N.; TELLER, A.H.; TELLER, E.: "Equation of state calculations by fast computing machines", *The Journal of Chemical Physics*, 21(6): 1087-1092, 1953.

METROPOLIS, N.; ULAM, S.: "The Monte Carlo method", *Journal of the American Statistical Association*, 44: 335-341, 1949.

MEYERS, R.A.: "Handbook of Petroleum Refining Processes", 3ª Edición, McGraw-Hill, New York, 2004.

MIGLIORINI, C.; GENTILINI, A.; MAZZOTTI, M.; MORBIDELLI, M.: "Design of simulated moving bed units under nonideal conditions", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38(6): 2400-2410, 1999.

MIGLIORINI, C.; MAZZOTTI, M.; MORBIDELLI, M.: "Design of simulated moving bed multicomponent separations: Langmuir systems", *Separation and Purification Technology*, 20(1): 79-96, 2000.

MILLOT, B.; MÉTHIVIER, A.; JOBIC, H.; MOUEDDEB, H.; BÉE, M.: "Diffusion of Isobutane in ZSM-5 Zeolite: A Comparison of Quasi-Elastic Neutron Scattering and

- Supported Membrane Results", *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(7): 1096-1101, 1999.
- MILTON, R.M.: "Molecular Sieve Adsorbents", US Patents 2.882.243, 1959.
- MINCEVA, M.; RODRIGUES, A.E.: "Modeling and Simulation of a Simulated Moving Bed for the Separation of p-Xylene", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(14): 3454-3461, 2002.
- MISK, M.; JOLY, G.; MAGNOUX, P.; GUINET, M.; JULLIAN, S.: "Formation of coke from propene over 5A adsorbents - influence of the binder on the coke composition, location and removal", *Microporous and Mesoporous Materials*, 40(1-3): 197-204, 2000.
- MISK, M.; JOLY, G.; MAGNOUX, P.; JULLIAN, S.; GUINET, M.: "Coking, aging, and regeneration of zeolites: XVII. Composition and location of carbonaceous compounds resulting from isobutene and propene transformation on a 5A zeolite", *Zeolites*, 16(4): 265-270, 1996.
- MORIGAMI, Y.; KONDO, M.; ABE, J.; KITA, H.; OKAMOTO, K.: "The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane", *Separation and Purification Technology*, 25: 251-260, 2001.
- MYERS, A.L.; PRAUSNITZ, J.M.: "Thermodynamics of mixed-Gas Adsorption", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 11(1): 121-127, 1965.
- NEGAWA, M.; SHOJI, F.: "Optical resolution by simulated moving-bed adsorption technology", *Journal of Chromatography A*, 590(1): 113-117, 1992.
- NELDER, J.A.; MEAD, R.: "A Simplex Method for Function Minimization", *The Computer Journal*, 7(4): 308-313, 1965.
- NITTA, M.; OGAWA, K.; AOMURA, K.: "Theoretical study of the site selectivity of Ag⁺ ion in dehydrated zeolite A", *Zeolites*, 1: 30-34, 1981.
- O'MALLEY, A.J.; CATLOW, C.R.A.: "Molecular dynamics simulations of longer n-alkanes in silicalite: A comparison of framework and hydrocarbon models", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15: 19024-19030, 2013.
- OHGUSHI, T.; YUSA, A.: "Percolation of Gases into (K,Ca)-A Zeolites and their Cation Distribution", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, 74: 613-621, 1978.
- PAIS, L.S.; LOUREIRO, J.M.; RODRIGUES, A.E.: "Separation of 1,1'-bi-2-naphthol enantiomers by continuous chromatography in simulated moving bed", *Chemical Engineering Science*, 52(2): 245-257, 1997.
- PAOLI, H.; CORRADI-MARCHESI, E.; REBOURS, E.; DUCREUX, O.; JOBIC, H.: "Long-Chain Paraffins Adsorption over 5A Zeolites", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154: 1950-1956, 2004.
- PERRY, R.H.; GREEN, D.W.: "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7ª Edición, McGraw-Hill, New York, 1997.
- PLUTH, J.J.; SMITH, J.V.: "Accurate Redetermination of Crystal Structure of Dehydrated Zeolite A. Absence of Near Zero Coordination of Sodium. Refinement of Si,Al-Ordered Superstructure", *Journal of the American Chemical Society*, 102(14): 4704-4708, 1980.

- PLUTH, J.J.; SMITH, J. V.: "Crystal Structure of Dehydrated Ca-Exchanged Zeolite A. Absence of Near-Zero-Coordinate Ca²⁺. Presence of A1 Complex", *Journal of the American Chemical Society*, 105(5): 1192-1195, 1983.
- PUNNATHANAM, S.; DENAYER, J.F.M.; DAEMS, I.; BARON, G. V.; SNURR, R.Q.: "Parallel tempering simulations of liquid-phase adsorption of n-alkane mixtures in zeolite LTA-5A", *Journal of Physical Chemistry C*, 115(3): 762-769, 2011.
- RADKE, C.J.; PRAUSNITZ, J.M.: "Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solution on Activated Carbon", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 11(4): 445-451, 1972.
- RAGHURAM, S.; WILCHER, S.A.: "The Separation of n-Paraffins from Paraffin Mixtures", *Separation Science and Technology*, 27(14): 1917-1954, 1992.
- RHODES, C.J.: "Properties and applications of zeolites", *Science Progress*, 93(3): 223-284, 2010.
- RODRIGUES, A.E.; PAIS, L.S.: "Design of SMB Chiral Separations Using the Concept of Separation Volume", *Separation Science and Technology*, 39(2): 245-270, 2004.
- RODRIGUES, A.E.; PEREIRA, C.; MINCEVA, M.; PAIS, L.S.; RIBEIRO, A.M.; RIBEIRO, A.; SILVA, M.; GRAÇA, N.; SANTOS, J.C.: "Chapter 5 – The Parex Process for the Separation of p-Xylene", *Simulated Moving Bed Technology*, 1ª Edición, Butterworth-Heinemann, New York, 2015.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.: "Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications", 2ª Edición, Academic Press, Amsterdam, 2014.
- ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C.W.; EVERETT, D.H.; HAYNES, J.H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J.D.F.; SING, K.S.W.; UNGER, K.K.: "Recommendations for the Characterization of Porous Solids", *Pure & Applied Chemistry*, 66(8): 1739-1758, 1994.
- RUNNEBAUM, R.C.; MAGINN, E.J.: "Molecular Dynamics Simulations of Alkanes in the Zeolite Silicalite: Evidence for Resonant Diffusion Effects", *The Journal of Physical Chemistry B*, 101: 6394-6408, 1997.
- RUST, D.; WILDES, S.: "Surfactants: A Market Opportunity Study Update", Omni Tech International Ltd., 2008.
- RUTHVEN, D.M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", 1ª Edición, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- RUTHVEN, D.M.: "Sorption kinetics for diffusion-controlled systems with a strongly concentration-dependent diffusivity", *Chemical Engineering Science*, 59: 4531-4545, 2004.
- RUTHVEN, D.M.: "Diffusion in type A zeolites: New insights from old data", *Microporous and Mesoporous Materials*, 162: 69-79, 2012.
- RUTHVEN, D.M.; CHING, C.B.: "Counter-current and Simulated Counter-current Adsorption Separation Processes", *Chemical Engineering Science*, 44(5): 1011-1038, 1989.
- RYCKAERT, J.P.; BELLEMANS, A.: "Molecular Dynamics of Liquid Alkanes", *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 66: 95-106, 1978.

- SCHULTE, M.; STRUBE, J.: "Preparative enantioseparation by simulated moving bed chromatography", *Journal of Chromatography A*, 906(1-2): 399-416, 2001.
- SCHURING, D.; JANSEN, A.P.J.; VAN SANTEN, R.A.: "Concentration and Chainlength Dependence of the Diffusivity of Alkanes in Zeolites Studied with MD Simulations", *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(5): 941-948, 2000.
- SEADER, J.D.; SEIDER, W.D.; LEWIN, D.R.; BOULLE, L.; RYCROF, A.: "Separation Process Principles", 3ª Edición, John Wiley & Sons Inc., New York, 2006.
- SEVERSON, B.L.; SNURR, R.Q.: "Monte Carlo simulation of n -alkane adsorption isotherms in carbon slit pores", *Journal of Chemical Physics*, 126: 134708, 2007.
- SHERMANN, J.D.: "Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves", *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America*, 3471-3478, 2000.
- SIEPMANN, J.I.; FRENKEL, D.: "Configurational bias Monte Carlo: a new sampling scheme for flexible chains", *Molecular Physics*, 75(1): 59-70, 1992.
- SIKORA, B.J.; COLÓN, Y.J.; SNURR, R.Q.: "Continuous fractional component Monte Carlo simulations of high-density adsorption in metal-organic frameworks", *Molecular Simulation*, 41(16-17): 1339-1347, 2015.
- SILVA, M.S.P.; RODRIGUES, A.E.; MOTA, J.P.B.: "Modeling and Simulation of an Industrial-Scale Parex Process", *American Institute of Chemical Engineers*, 61(4): 1345-1363, 2015.
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.: "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure & Applied Chemistry*, 57(4): 603-619, 1985.
- SING, K.S.W.; WILLIAMS, R.T.: "Review: The Use of Molecular Probes for the Characterization of Nano- porous Adsorbents", *Particle & Particle Systems Characterization*, 21: 71-79, 2004.
- SIPS, R.: "On the Structure of a Catalyst Surface", *The Journal of Chemical Physics*, 16(5): 490-495, 1948.
- SMIT, B.; MAESEN, T.: "Molecular Simulations of Zeolites: Adsorption, Diffusion, and Shape Selectivity", *Chemical Reviews*, 108(10): 4125-4184, 2008.
- SOMMER, S.; MELIN, T.; FALCONER, J.L.; NOBLE, R.D.: "Transport of C 6 isomers through ZSM-5 zeolite membranes", *Journal of Membrane Science*, 224: 51-67, 2003.
- SONNEMANS, M.H.W.: "Hydration and Etherification of Propene over H-ZSM-5. 2. Deposition of Carbonaceous Compounds on the Catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32: 2512-2515, 1993.
- STORTI, G.; MASI, M.; CARRÀ, S.; MORBIDELLI, M.: "Optimal Design Of Multicomponent Countercurrent Adsorption Separation Processes Involving Nonlinear Equilibria", *Chemical Engineering Science*, 44(6): 1329-1345, 1989.
- STRUBE, J.; ALTENHÖNER, U.; MEURER, M.; SCHMIDT-TRAUB, H.; SCHULTE, M.: "Dynamic simulation of simulated moving-bed chromatographic processes for the

- optimization of chiral separations", *Journal of Chromatography A*, 769(1): 81-92, 1997.
- SUN, H.; SHEN, B.: "Experimental study on coking, deactivation, and regeneration of binderless 5A zeolite during 1-hexene adsorption", *Adsorption*, 19(1): 111-120, 2013.
- SUN, H.; SHEN, B.; LIU, J.: "n-Paraffins adsorption with 5A zeolites: The effect of binder on adsorption equilibria", *Separation and Purification Technology*, 64(1): 135-139, 2008.
- SWISHER, R.D.: "Biodegradation of ABS in relation to Chemical Structure", *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 35(7): 877-892, 1963.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W.: "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 2015.
- TORRES-KNOOP, A.; BALAJI, S.P.; VLUGT, T.J.H.; DUBBELDAM, D.: "A comparison of advanced monte carlo methods for open systems: CFCMC vs CBMC", *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(3): 942-952, 2014.
- TORRIE, G.M.; VALLEAU, J.P.: "Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling", *Journal of Computational Physics*, 23(2): 187-199, 1977.
- TOUNSI, H.; MSEDDEI, S.; DJEMEL, S.: "Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap", *Physics Procedia*, 2: 1065-1074, 2009.
- TOWFIGHI, J.; SADRAMELI, M.; NIAEI, A.: "Coke formation mechanisms and coke inhibiting methods in pyrolysis furnaces", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 35(10): 923-937, 2002.
- TREACY, M.M.J.; HIGGINS, J.B.: "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", 4^a Edición, Elsevier, London, 2001.
- TSEKOV, R.; EVSTATIEVA, E.: "Resonant diffusion on modulated surfaces", *Advances in Colloid and Interface Science*, 114-115: 159-164, 2005.
- TSEKOV, R.; RUCKENSTEIN, E.: "Resonant diffusion of molecules in solids", *The Journal of Chemical Physics*, 100(5): 3808-3812, 1994.
- VAN DEN BROEKE, L.J.P.; BAKKER, W.J.W.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J.A.: "Binary permeation through a silicalite-1 membrane", *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 45(5): 976-985, 1999.
- VLUGT, T.J.H.; KRISHNA, R.; SMIT, B.: "Molecular Simulations of Adsorption Isotherms for Linear and Branched Alkanes and Their Mixtures in Silicalite", *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(7): 1102-1118, 1999.
- VLUGT, T.J.H.; MARTIN, M.G.; SMIT, B.; SIEPMANN, J.I.; KRISHNA, R.: "Improving the efficiency of the configurational-bias Monte Carlo algorithm", *Molecular Physics*, 94(4): 727-733, 1998.
- VLUGT, T.J.H.; SCHENK, M.: "Influence of framework flexibility on the adsorption properties of hydrocarbons in the zeolite silicalite", *Journal of Physical Chemistry B*, 106(49): 12757-12763, 2002.

- VUONG, T.; MONSON, P.A.: "Monte Carlo Simulation Studies of Heats of Adsorption in Heterogeneous Solids", *Langmuir*, 12(22): 5425-5432, 1996.
- WEBB, E.B.; GREY, G.S.; MONDELLO, M.: "Intracrystalline Diffusion of Linear and Branched Alkanes in the Zeolites TON, EUO, and MFI", *The Journal of Physical Chemistry B*, 103: 4949-4959, 1999.
- XIAO, J.; WEI, J.: "Diffusion Mechanism of Hydrocarbons in Zeolites-I. Theory", *Chemical Engineering Science*, 47(5): 1123-1141, 1992a.
- XIAO, J.; WEI, J.: "Diffusion Mechanism of Hydrocarbons in Zeolites-II. Analysis of Experimental Observations", *Chemical Engineering Science*, 47(5): 1143-1159, 1992b.
- YAMPOLSKII, Y.; PINNAU, I.; FREEMAN, B.: "Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation", 1ª Edición, Ed. John Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- YANG, Q.; ZHONG, C.: "Molecular simulation of carbon dioxide/methane/hydrogen mixture adsorption in metal-organic frameworks", *Journal of Physical Chemistry B*, 110(36): 17776-17783, 2006.
- YANG, R.T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", 1ª Edición, Butterworth, Boston, 1987.
- YANG, R.T.: "Adsorbents: Fundamentals and Applications", 1ª Edición, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2003.
- YING, G.G.: "Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment", *Environment International*, 32(3): 417-431, 2006.
- YON, C.M.; TURNOCK, P.H.: "Multicomponent Adsorption Equilibria on Molecular Sieves", *American Institute of Chemical Engineers Symposium Series*, 117: 75-83, 1971.
- YUCEL, H.; RUTHVEN, D.M.: "Diffusion in 5A Zeolite", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 76: 71-83, 1980.
- ZHANG, L.; QIAN, G.; LIU, Z.; CUI, Q.; WANG, H.; YAO, H.: "Adsorption and separation properties of n-pentane/isopentane on ZIF-8", *Separation and Purification Technology*, 156: 472-479, 2015.
- ZOLOTOYABKO, E.: "Basic Concepts of X-Ray Diffraction", 1ª Edición, Wiley-VCH, Weinheim, 2014.

10. NOMENCLATURA

Lista de símbolos

A	Área superficial (m^2)
b_i	Constante de adsorción de Langmuir
C	Concentración (kg m^{-3})
$\bar{C}_{macro,i}$	Concentración promedio en macroporos (kg m^{-3})
d_p	Diámetro de las partículas de adsorbente (m)
D_L	Coefficiente de dispersión axial ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
k_a	Constante cinética de adsorción ($\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)
k_B	Constante de Boltzmann (J/K)
$k_{c,i}$	Coefficiente LDF de transferencia de materia en microporos (s^{-1})
k_d	Constante cinética de desorción ($\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)
$k_{macro,i}$	Coefficiente LDF de transferencia de materia en macroporos (m s^{-1})
k_F	Constante de Freundlich ($\text{mol kg}^{-1} \text{Pa}^{-1/n}$)
K_H	Constante de Henry ($\text{mol kg}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)
L	Longitud del lecho (m)
m_{ads}	Masa total adsorbida (kg)
m_{des}	Masa desorbida (kg)
m_{rot}	Masa adsorbida a tiempo de rotura (kg)
M_{ads}	Masa de adsorbente (kg)
n	Número de componenets
N_i	Velocidad de transporte de materia ($\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$); Número de moléculas adsorbidas
P_{atm}	Presión atmosférica (Pa)
p_i	Presión parcial (Pa)
P_{max}	Presión máxima de operación (Pa)
P	Presión (Pa)
P^0	Presión de referencia (Pa)
q_i	Capacidad de adsorción (kg kg^{-1})
q_{ads}	Concentración adsorbida en condiciones de saturación (kg kg^{-1})
$q_{c,i}^*$	Concentración de equilibrio adsorbida en boca de microporos (kg kg^{-1})
$\bar{q}_{c,i}$	Concentración adsorbida promedio en microporos (kg kg^{-1})
q_{des}	Capacidad de desorción (kg kg^{-1})
q_i^{eq}	Concentración adsorbida en condiciones de equilibrio (kg kg^{-1})

$q_{max,i}$	Capacidad máxima de adsorción (kg kg ⁻¹)
q_{rot}	Concentración adsorbida en condiciones de rotura (kg kg ⁻¹)
Q_{st}	Calor isostérico de adsorción (J)
Q_V	Caudal volumétrico (m ³ s ⁻¹)
R	Grado de recuperación (%)
R_{gases}	Constante universal de los gases (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
s	Fracción de división de caudal
S_{lecho}	Área de la sección transversal de la columna (m ²)
t	Tiempo (s)
t_{des}	Tiempo de la etapa de desorción (min)
t_F	Tiempo final del experimento (min)
t_{muerto}	Tiempo muerto (min)
t_R	Tiempo de rotura (min)
t_{rsdc}	Tiempo de residencia (min)
T	Temperatura (K)
u	Velocidad superficial (m s ⁻¹)
U	Energía interna (J)
V	Volumen (m ³)
V_{muerto}	Volumen muerto de la instalación (m ³)
x_i	Fracción molar en la fase adsorbida
$y_{0,i}$	Fracción másica inicial
y_i	Fracción másica
Y_i	Fracción molar en la fase gas
z	Coordenada axial del lecho (m)

Símbolos griegos

$\alpha_{i,j}$	Factor de separación, selectividad
ΔH_{ads}	Entalpía de adsorción (J mol^{-1})
ΔL	Longitud equivalente al volumen muerto del lecho (m)
θ	Grado de recubrimiento
ϵ	Energía característica de Lennard Jones (J)
ϵ_l	Fracción de huecos en la columna
ϵ_p	Porosidad de las partículas de adsorbente
μ	Viscosidad ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$); Primer momento de la curva de desorción (s); Potencial químico ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
π	Presión superficial (Pa)
ρ	Densidad (kg m^{-3})
ρ_{ext}	Densidad de la mezcla en condiciones externas (kg m^{-3})
ρ_i^0	Densidad de referencia (kg m^{-3})
ρ_{int}	Densidad de la mezcla en las condiciones del interior del lecho (kg m^{-3})
ρ_p	Densidad de partícula (kg m^{-3})
σ	Distancia característica de Lennard Jones (m)
σ	Segundo momento de la curva de desorción (s^2)

Abreviaturas

AISI	American Iron and Steel Institute
BABS	Branched Alkylbenzene Sulfonates
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BPR	Back Pressure Regulator
CBMC	Configurational-bias Monte Carlo
DRX	Difracción de Rayos X
ETB	Etilbenceno
FID	Flame Ionization Detector
FRX	Fluorescencia de Rayos X
GC	Gas Chromatography
GD	Grado de desactivación
GS	Grado de saturación
LAB	Linear Alkylbenzene
LAS	Linear Alkylbenzene Sulfonate
LDF	Linear Driving Force
MD	Molecular Dynamics
PID	Controlador Proporcional, Integral y Derivativo
PSA	Pressure Swing Adsorption
SMB	Simulated Moving Bed
STA	Simultaneous Thermal Analyzer
TG	Termogravimetría
TMB	1,3,5-Trimetilbenceno

